

X

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCIII.
1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 gennaio 1906.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *La Rovina delle Rocche di S. Pietro a Porto Venere.* Nota del Socio G. CAPELLINI.

Sei anni or sono, in una mia Nota: *La rovina della Piana del Soldato a Porto Venere* ⁽¹⁾, annunziavo che la stessa sorte era riservata alle pittoresche masse rocciose che si ammiravano sulla destra di chi attraversava la piazza *Lazzaro Spallanzani*, per recarsi a visitare il grazioso monumentale tempietto di S. Pietro.

Quel complesso di strati di calcare compatto e schistoso grigio cupo, indicato col nome di *Rocche di S. Pietro*, era ricercato dai pittori e dai naturalisti; i primi per ritrarne le bizzarre forme, i secondi per raccogliervi fossili dell'interessante piano retico, pei quali fin dal principio del secolo passato furono particolarmente ricordati gli scogli dei dintorni di Porto Venere.

Spallanzani non vi aveva notato avanzi fossili, perchè mentre era a Porto Venere si interessava più specialmente degli animali marini, e ricordava ancor troppo la ricchezza di fossili del calcare del Finale; il geologo Cordier invece ve ne scoprì e pel primo li segnalò nel 1811.

Nel 1830, Guidoni confermò quella scoperta informandone Paolo Savi e, un anno dopo, Hoffmann raccolse ricca messe paleontologica negli scogli

⁽¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Cl. di sc. fis. mat. e nat. vol. IX, 2° sem. 1900.

di Porto Venere, e più tardi descrisse quei fossili del calcare nero riferendoli al Lias.

Pilla visitò il Golfo della Spezia nel 1844, ma solamente nel 1847 fece conoscere alla Società geologica di Francia come egli interpretava la vera posizione stratigrafica e cronologica del calcare nero fossilifero e, in quella memoria e nel suo trattato di Geologia, per la prima volta è menzionata la *Grotta dell'Arpaia*.

Nella seconda metà del secolo passato i lavori di Savi, di Meneghini e di Cocchi, nonchè le mie pubblicazioni sulla geologia dei dintorni della Spezia resero celebre la Grotta dell'Arpaia e quegli scogli furono più frequentemente visitati da naturalisti e da curiosi.

Le Rocche di S. Pietro coronavano la Grotta dell'Arpaia, erano pittoresche se si ammiravano dalla piazza o dall'alto, imponenti e minacciose apparivano viste dal mare. La discesa negli scogli dell'Arpaia, per arrivare alla piccola grotta lambita dal mare e accessibile soltanto in giorni di perfetta calma, già un tempo difficile e pericolosa, in seguito era stata resa agevole per attirarvi visitatori; ma il mare continuava l'opera sua demolitrice, battendo in breccia la base delle Rocche di S. Pietro, particolarmente quando imperversava il libeccio.

Dopo la pubblicazione della ricordata Nota nella quale dichiarai esplicitamente che la rovina era inevitabile e che occorreva di provvedere per prevenire disastri, per ordine governativo fu murato il cancello posto a capo della scaletta che, improvvidamente, era stata costruita per condurre forastieri al piccolo antro. Ma i ragazzi passavano per le fratture delle Rocche e attraverso il cancello, coloro che si recavano alla *Vista da S. Pietro* non si rendevano conto del grave pericolo che correvano andando anche alla *Vistetta presso le Rocche*, e si arrampicavano sopra quei massi per farsi fotografare; solamente dal mare si poteva vedere come le Rocche erano erose e minate alla base, sicchè le mie previsioni non avrebbero tardato ad avverarsi.

Mi ero accorto che quel complesso stratigrafico, basato sopra lo strato di calcare compatto con *Plicatula intusstriata* che forma il tetto della Grotta Arpaia, aveva cominciato a piegare dal lato del mare, staccandosi dalla sua base; avvertii allora che presto le Rocche sarebbero scivolate e precipitate.

Malgrado i miei avvertimenti, nel mese di settembre ultimo scorso una comitiva di dame e cavalieri, per la maggior parte forestieri ma alcuni dimoranti a Porto Venere e non ignari delle mie predizioni e del pericolo che andavo avvertendo che si faceva sempre più grave e imminente, si arrampicarono e si disposero artisticamente sopra e attorno alle Rocche di S. Pietro per farsi fotografare.

Nell'ottobre visitai ancora le ormai famose Rocche in compagnia del prof. Morini, ma al collega ed amico non permisi di avvicinarsi, e meno ancora di avanzarsi fino al muretto d'onde si godeva la vista dell'aperto

mare; avevo osservato che le Rocche si erano staccate maggiormente dalla base, ero atterrito dal presentimento che il disastro poteva avvenire da un momento all'altro.

Tornato a Bologna in novembre, fui informato di violenti tempeste, di furiose libecciate, ma presto tornò la calma e non si poteva affatto sospettare che le Rocche di S. Pietro sarebbero precipitate prima del nuovo anno; speravo di rivederle, speravo di farle ancora fotografare per serbarne ricordo, poichè ormai avevo rinunciato a cercarvi fossili.

Il 9 dicembre il mare era calmo, l'aria tranquilla e tiepida come in una bella giornata di primavera, col vaporetto che arriva alle 13 circa sbarcavano parecchi forastieri per recarsi a visitare i monumenti e le curiosità dell'antico borgo, quando alle 13,15' un rumor cupo e una piccola scossa avvertita, questa, soltanto delle case vicine a S. Pietro, avvisava del franamento delle Rocche.

Per fortuna in quell'ora il luogo era deserto; a qualche distanza sulla piazza Spallanzani qualche donnicciola e un ragazzo che per l'impeto dell'aria commossa si ebbe asportato in mare il berretto e fuggì atterrito recando la triste novella. I forastieri andando a S. Pietro più non trovarono le famose Rocche, bensì una pericolosa frana che minaccia ancora altre rovine.

Il denudato strato di calcare con Plicatule e Rinconelle forma provvisoriamente una bella spianata dalla quale, in estate, si potranno contemplare melanconicamente i rosei tramonti, i quali col picco dolomitico del Muzzerone ricordano perfettamente lo spettacolo del Sole a mezzanotte al Capo Nord. Le tempeste degli ultimi mesi dello scorso anno, le violenti piogge dell'autunno, le continue mine che da qualche tempo si fanno esplodere nella riattivata cava di pietre, detta di Carlo Alberto, all'isola Palmaria a breve distanza dalla Punta di S. Pietro, tutto deve aver contribuito ad affrettare ciò che ormai era inevitabile.

La fotografia che ho sopra accennata, fatta dal sig. Codevilla di Genova, nella quale si contano più di trenta persone arrampicate e poggiate contro le Rocche di S. Pietro ricorderà il gravissimo pericolo al quale scampò quella lieta comitiva, l'immane disastro che poteva far registrare tra i dì nefasti la frana spaventevole, la fiducia che si dovrebbe avere negli studi accurati e diligenti degli *Scrutatori del sotterraneo mondo*!

Matematica. — *Sulle differenze finite.* Nota del Corrispondente G. PEANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia. — *Intorno al calcolo della rifrazione astronomica, senza speciali ipotesi sul modo di variare della temperatura dell'aria coll'altezza.* Nota del Corrispondente P. PIZZETTI.

Cristallografia. — *La trasformazione delle coordinate dei cristalli.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Matematica. — *Sur le développement en fraction continue de la fonction Q de M. Prym.* Nota di NIELS NIELSEN, presentata dal Socio U. DINI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Influenza degli orli sulla capacità elettrostatica di un condensatore* ⁽¹⁾. Nota del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente BATTELLI.

1. È noto che la densità elettrica sulle armature di un condensatore non ha dappertutto lo stesso valore, e che, mentre può ritenersi come costante nelle loro parti centrali, essa tende a prendere dei valori tanto più grandi, quanto più i punti considerati sono prossimi agli orli che limitano la superficie delle armature. Conseguentemente, quando si voglia desumere dal calcolo la capacità elettrostatica di un condensatore, tenendo conto soltanto delle sue dimensioni, occorre esaminare e valutare la perturbazione prodotta dagli orli nella distribuzione elettrica dei conduttori; altrimenti il valore così ricavato risulta inferiore, e non poco, a quello dato dall'esperienza. Le formole comuni, supponendo costante la densità, esprimono solo la capacità corrispondente ad una distribuzione puramente immaginaria, e non possono, al contrario, rappresentare più esattamente la cosa, se non quando si prendano per le dimensioni del condensatore dei valori più grandi di quelli reali, ed in modo tale che l'aumento delle dimensioni compensi, con la supposta densità uniforme, l'aumento effettivo della densità in vicinanza degli orli e sugli orli.

In vari lavori ⁽²⁾ eseguiti in questo Istituto di Fisica, si è presentata più volte la necessità di tener conto di questa influenza degli orli; e la

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa.

⁽²⁾ Cfr. Battelli e Magri, *Sulle scariche oscillatorie*, N. Cimento, S. V, vol. III, 1902.

incertezza riscontrata sull'argomento ha suggerito in quei casi l'idea di farne uno studio sistematico e, possibilmente, completo.

Mi propongo in questa Nota, come pure in quella che seguirà sull'influenza sopra un condensatore munito o no di anello di guardia, di fare una disamina preliminare delle varie e più importanti soluzioni e formole proposte per il calcolo della capacità. E ciò nell'intento di liberare il lavoro sperimentale da inutili esperienze di controllo, e di ricavare alcune leggi o suggerire alcuni artifici, da verificare od usare nella parte sperimentale, di cui questa Nota e la successiva cercano di essere la direttiva.

2. Il primo ad occuparsi di questa perturbazione fu Cavendish ⁽¹⁾, cui il confronto fra le capacità di condensatori di eguale area, ma di differente contorno, consigliò subito l'espedito dell'aggiunta di una *striscia addizionale* avvolgente l'intero orlo. Egli però non si preoccupò di cercare le relazioni intercedenti fra la larghezza della striscia, e le dimensioni e forma del condensatore. Ciò venne in seguito fatto da Maxwell ⁽²⁾, che nel capitolo sulle funzioni coniugate e negli esempi successivi, studiò in *Electricity and Magnetism* molto estesamente il problema, e dette le soluzioni di parecchi casi. Clausius ⁽³⁾ suggerì una soluzione assai esatta del caso importante — come quello che capita spesso nella pratica — di un condensatore formato da due dischi finiti, circolari, di cui la grossezza sia piccolissima rispetto alla loro distanza. Questa restrizione fu rimossa dal Kirchhoff ⁽⁴⁾ che si propose di risolvere per altra via il caso di un condensatore circolare con o senza anello di guardia, tenendo nel debito conto la grossezza dei dischi. Il metodo da lui usato è quello già indicato da Helmholtz e fondato sulle funzioni di variabile complessa; questo metodo, se unito all'altro notissimo di Schwarz e Christoffel per la rappresentazione di una porzione di un piano limitata da linee rette sopra un'altra, permette appunto di introdurre nel calcolo la grossezza finita del piatto.

I. I. Thomson e G. F. C. Searle ⁽⁵⁾ d'altra parte studiarono in un loro importante lavoro, per mezzo delle trasformazioni schwarziane prima, dell'esperienza poi, la correzione da introdursi nel calcolo della capacità di un condensatore cilindrico munito di anelli di guardia. Lo stesso Thomson ⁽⁶⁾, dedicò un intero capitolo di *Notes on Recent researches* ecc. alla trattazione dell'influenza degli orli, esponendo elegantemente, mediante le suddette trasformazioni, i risultati già ottenuti da Maxwell, ed altri ancora.

(1) The elect. researches of the Hon. Hr. Cavendish, F. R. S. 1771-81; F. R. S. Cambridge Univ., 1879, pag. 144.

(2) Maxwell, *Electricity and Magnetism*.

(3) Pogg. Ann., Bd. 86.

(4) Monatsber. der Akad. d. Wiss. zu Ber., v. 15, 1877.

(5) Sulla determinazione di « v » ecc. Phil Trans., A. 1890.

(6) I. I. Thomson, *Recent Researches in Electricity and Magnetism*, cap. III.

Anche altri fisici si occuparono incidentalmente di questo argomento; sono da citare, fra essi, O. I. Lodge e R. T. Glazebrook ⁽¹⁾, che modificano leggermente la più semplice formola di Maxwell in seguito ad analogie acustiche (cfr. Rayleigh, *Suono*, v. II, §§ 307, 314).

In questi ultimi tempi poi, sono comparsi due lavori di Boulgakoff ⁽²⁾ sulla teoria del condensatore piano. Egli ha studiato un condensatore che ha delle parti piane ed è formato da due ellissoidi di rivoluzione appiattiti nelle parti affacciate e coassiali, caricati di quantità eguali d'elettricità e di segno opposto. Le superficie equipotenziali sono state calcolate dall'autore e possono servire per la forma di un condensatore reale.

3. Un condensatore adatto alla verifica dei calcoli teorici dovrà essere anzitutto ad isolamento d'aria per rimuovere, il più possibile, la dispersione; inoltre, sarà bene che esso abbia anche una curvatura costante lungo il contorno, od almeno sufficientemente grande in ogni suo punto, e che di più il contorno stesso sia privo di parti rientranti. A tal fine è consigliabile di adoperare un condensatore piano a contorno circolare od ellittico, scartando *a priori* il contorno rettangolare, in cui l'influenza dei vertici si unirebbe a quella degli orli. Queste condizioni sarebbero soddisfatte anche dal condensatore cilindrico; però, a parte l'assai più grande difficoltà di costruzione esatta e scrupolosa ed il concorso di parecchie cause di errore, quali la mancanza di coincidenza fra gli assi dei due cilindri, la ellitticità delle sezioni trasversali ecc., il condensatore circolare od ellittico è sempre preferibile come quello che possiede, a parità di capacità, un contorno non piccolo, e che permette di essere più facilmente maneggiato, nonchè facilmente modificato nella grandezza, nello spessore e nella posizione di un piatto rispetto all'altro o agli altri piatti.

La grossezza del condensatore circolare dovrà essere supposta tale da impedire ogni deformazione del disco sospeso. Per fissare le idee e per rendersi conto delle correzioni da introdurre, si supporrà che questo disco abbia un raggio di cm. 15 ed una grossezza di cm. 0,5.

4. Si prendano anzitutto a considerare le formole di Maxwell, e s'incominci dalla più semplice:

$$(1) \quad \lambda = \frac{d}{\pi} \log_e 2,$$

dove λ è la larghezza della « striscia addizionale » e d la distanza di due grandi piatti paralleli, fra i quali è posto un terzo piatto che dista egualmente dagli altri due. I due grandi piatti sono supposti al potenziale V ed il conduttore intermedio al potenziale zero, oppure inversamente. La formola vale tanto per un contorno rettilineo, quanto per uno curvilineo, di cui il

⁽¹⁾ Cambridge, Phil. Trans., v. 18, 1899.

⁽²⁾ Giorn. della Soc. Fis. Chim. russa, f. 6, 1902; f. 17, 1904.

raggio di curvatura in ogni punto sia grande rispetto alla distanza dei piatti. Applicando quindi la (1) ad un disco circolare di raggio R , si ha subito per la capacità corretta C del disco:

$$(2) \quad C = \frac{R^2}{2d} + \frac{2\pi R\lambda}{2\pi d} = \frac{R^2}{2d} + \frac{R}{\pi} \log_e 2.$$

Ora, mentre dalla (1) risulta che l'influenza dell'orlo (che deve appunto valutarsi dalla larghezza della striscia addizionale anzichè dalla correzione della capacità) è proporzionale a d , si vede dalla (2) che la correzione è una costante rispetto alla distanza e alla grossezza dei dischi, il che non è invece molto verosimile.

Più corrette della (1) e quindi della (2), sono le altre due espressioni per la capacità, date da Maxwell (loc. cit., § 200) per un disco circolare, e cioè:

$$(3) \quad C_1 = \frac{R^2}{2d} + \frac{R}{\pi} \log_e 2 + \frac{1}{4} d,$$

$$(4) \quad C_2 = \frac{R^2}{2d} + \frac{R}{\pi} \log_e 2 + \frac{1}{8} d - \frac{1}{\pi^2} \left(\log_e 2 - \frac{\pi}{2} + 1 \right) d.$$

Sebbene per esse la correzione della capacità non sia più una costante rispetto a d , è facile mostrare che per distanze piccole, le espressioni (2), (3), (4) si equivalgono quasi perfettamente. Infatti è:

$$C_1 - C = 0,25 d \quad ; \quad C_2 - C = 0,11260 d \quad ; \quad C_1 - C_2 = 0,13739 d ;$$

il che significa questo: che mentre l'uso della (2), p. es., introduce per il disco di raggio eguale a cm. 15 una correzione nella capacità equivalente ad una parte su 340, se $d = \text{cm. } 0,1$, e ad una parte su 34 se $d = \text{cm. } 1$; l'uso invece dell'una anzichè dell'altra fra le tre formole, non influisce rispettivamente che di una parte su 45000, o di una parte su 99911, o di una su 81884 se $d = \text{cm. } 0,1$, e rispettivamente di una su 450, su 999, o su 818 parti se invece $d = \text{cm. } 2$. Le divergenze incominciano quindi ad essere rilevanti solo per queste grandi distanze; ma allora nessuna più di quelle tre formole è sicuramente applicabile.

5. Di più, esse non tengono conto della grossezza b del disco centrale; anzi suppongono che essa sia trascurabile rispetto alla distanza fra i piatti. Infatti, se la grossezza fosse rilevante, d andrebbe evidentemente computato in modo diverso.

Della grossezza tiene invece conto l'altra formola data da Maxwell:

$$(5) \quad \lambda = \frac{d}{\pi} \log_e 2 \cos \frac{\pi b}{2d},$$

valevole peraltro soltanto per un orlo arrotondato. Inoltre, dato il modo nel

quale essa suppone contata la distanza, deve essere forzatamente $b < d$. Ora invece capita spesso il caso in cui, non la distanza d fra i grandi piatti, ma la somma 2δ degli spazi d'aria esistenti fra essi ed il piatto centrale sia effettivamente minore della grossezza di questo. In tal caso si potrebbe, essendo allora $d - b = 2\delta$, dare alla (5) l'altra forma più appropriata:

$$(5') \quad \lambda = \frac{2\delta}{\pi} \log_e 2 \cos \frac{\pi b}{4\delta},$$

che presenta minori inconvenienti di quella di Maxwell. Ma, anche così trasformata, essa si riduce alla (1), ossia non tiene conto della grossezza, ogni volta che $2\delta = \frac{b}{4n}$, e non dice nulla quando $2\delta = \frac{b}{2n+1}$ e $\cos \frac{\pi b}{4\delta} < 0$. Inoltre, nè la (5), nè la (5') suppongono nulla del modo nel quale può esser fatto l'arrotondamento; e questa è un'altra ragione per dubitare che esse non rappresentino che molto genericamente il fenomeno.

Sarebbe anche facile mostrare che λ , cioè l'influenza dell'orlo, cresce con la distanza e , a parità di questa, diminuisce col crescere della grossezza. Ciò, s'intende, per uno stesso condensatore o per condensatori eguali. Infatti, scrivendo la (5) come segue:

$$\lambda = \frac{d}{\pi} \log_e 2 + \frac{d}{\pi} \log_e \cos \frac{\pi b}{2d},$$

basta notare che, posto $e < d$, il secondo termine varia in modo continuo ed è negativo, e quindi λ diminuisce per b crescente; e che è inoltre

$$\frac{\partial^3 \lambda}{\partial d^3} = \frac{\pi b^2}{4} \left(3d^2 \cos^{-2} \frac{\pi b}{2d} + \frac{b}{2d^4} \sin \frac{\pi b}{d} \right),$$

quantità essenzialmente positiva, sempre per $b < d$, e significante perciò che λ cresce con d .

6. Si consideri ora la formola data da Thomson ⁽¹⁾ per l'orlo a sezione rettangolare, di grossezza b e valevole per un piatto a contorno rettilineo posto in mezzo a due grandi piatti situati ad una distanza d tra loro, come nei casi precedenti. Si ha allora, sostituendo e trasformando:

$$(6) \quad \lambda = \frac{d}{2\pi} \log_e \frac{2d-b}{b} + \frac{d-b}{2\pi} \log_e \frac{b(2d-b)}{(d-b)^2}$$

Questa espressione non si presta, così come è, ad una semplificazione, ne permette, derivandola, di vedere facilmente come cambi λ col variare di d e di b . Si chiami, come prima, δ la distanza fra il piatto di mezzo ed uno

(1) Loc. cit., § 237.

dei grandi piatti, contata fra le superficie piane affacciate; essendo b sempre la grossezza del piatto intermedio, avremo subito:

$$\delta = \frac{d-b}{2}, \text{ ossia: } d = 2\delta + b.$$

Sostituendo allora nella (6) si avrà:

$$\lambda = \frac{2\delta + b}{2\pi} \log_e \frac{4\delta + b}{b} + \frac{2\delta}{2\pi} \log_e \frac{b(4\delta + b)}{(2\delta)^2},$$

e questa può scriversi:

$$\lambda = \frac{\delta}{\pi} \left(\log_e \frac{4\delta + b}{b} + \log_e \frac{b(4\delta + b)}{(2\delta)^2} \right) + \frac{b}{2\pi} \log_e \frac{4\delta + b}{b}$$

ossia

$$\lambda = \frac{\delta}{\pi} \log_e \left(\frac{4\delta + b}{2\delta} \right)^2 + \frac{b}{2\pi} \log_e \frac{4\delta + b}{b},$$

ed infine

$$(7) \quad \lambda = \frac{2\delta}{\pi} \log_e \left(2 + \frac{b}{2\delta} \right) + \frac{b}{2\pi} \log_e \left(1 + \frac{4\delta}{b} \right).$$

Da questa formola risulta subito che se facciamo crescere o diminuire insieme δ e b nello stesso rapporto k , si ha per la striscia addizionale del nuovo condensatore il valore $k\lambda_1$, dove λ_1 è il valore di λ per il condensatore di confronto. In altre parole, se la (6) rappresenta realmente la entità dell'influenza esercitata dall'orlo sulla distribuzione elettrica, quest'influenza non può essere che proporzionale alla variazione contemporanea e simile della grossezza e della distanza del piatto mediano dagli altri due.

È facile, valendosi della (7), vedere come varia λ ; infatti, se teniamo costante b , si scorge subito che il secondo termine del secondo membro cresce e diminuisce con δ ; inoltre, anche il primo termine varia nella stessa guisa con δ , perchè, indicandolo con φ , si trova appunto:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \delta} = \frac{2}{\pi} \left\{ \log_e \left(2 + \frac{b}{2\delta} \right) - \frac{b}{4\delta + b} \right\}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \delta^2} = - \frac{2b}{\pi(4\delta + b)^2 \delta}$$

$$\frac{\partial^3 \varphi}{\partial \delta^3} = \frac{2b(12\delta + b)}{\pi(4\delta + b)^3 \delta^2}.$$

Quest'ultima quantità è essenzialmente positiva, perchè b e δ sono quantità esprimenti delle dimensioni; quindi φ è crescente con δ , ossia λ cresce col crescere della distanza.

Lo stesso procedimento può ripetersi per b , lasciando costante δ . Infatti i due termini del secondo membro hanno la stessa forma. Risulta quindi che l'influenza dell'orlo sulla capacità di un condensatore a bordo quadrangolare cresce e diminuisce col crescere e diminuire sia della grossezza, sia della distanza dei piatti.

Rispetto alla grossezza, l'orlo a sezione rettangolare si comporta quindi a rovescio di quello arrotondato (§ 5).

7. D'altra parte è da ritenersi che la (7) si possa applicare con sufficiente approssimazione ad un contorno curvilineo, purchè il raggio di curvatura sia in ogni suo punto assai grande in confronto della distanza fra i piatti. In tal caso, analogamente al procedimento tenuto da Maxwell nel § 196 per la formola (1), si può considerare quel contorno come sensibilmente rettilineo, e supporre che sul piatto accresciuto di una corona di larghezza λ , la densità sia uniforme ed eguale a quella effettivamente esistente nei punti della parte centrale, e quindi lontani dal contorno.

Per la capacità corretta di un condensatore circolare si avrà perciò, rammentando che lo spazio d'aria realmente esistente fra i piatti è 2δ e non d , e che $2\delta = d - b$:

$$(8) \quad C = \frac{R^2\pi + 2\pi R\lambda}{2\pi(d-b)} = \frac{R^2}{4\delta} + \frac{R}{\pi} \left\{ \log \left(2 + \frac{b}{2\delta} \right) + \frac{b}{4\delta} \log \left(1 + \frac{4\delta}{b} \right) \right\} .$$

Da quest'ultima espressione si vede che facendo $b = 0$, essa si riduce alla (2), come era da aspettarsi.

Inoltre, se b e δ cambiano nello stesso rapporto, il secondo termine del secondo membro, che è il termine di correzione per la influenza dell'orlo, resta immutato. Ciò vale evidentemente per contorni di eguale lunghezza ma di forma qualunque, purchè sia rispettata in ogni punto la condizione suesposta e relativa al raggio di curvatura. Per condensatori differenti che abbiano la stessa grossezza e la stessa distanza fra i piatti, o per i quali questi valori siano, rispettivamente, proporzionali fra loro, il termine di correzione è pure proporzionale alla lunghezza del relativo contorno.

Applicando la (8) al condensatore circolare, per il quale $R = \text{cm. } 15$, $b = \text{cm. } 0,5$ e $\delta = 0,05$ si ha una correzione di $\text{cm. } 10,571$, che equivale all'aggiunta di una parte su 106. Se si fosse invece usata la (2), computando la distanza nel modo che sopra, si sarebbe aggiunta soltanto una parte su 340; mentre, supponendo di arrotondare l'orlo, e quindi di usare la (5'), essa non ci condurrebbe a nessun valore significativo per il termine di correzione cercato, perchè in tal caso, coi dati precedenti, troveremmo:

$$\log_e \cos \frac{\pi b}{4\delta} = \log_e \cos \left(2\pi + \frac{\pi}{2} \right) = -\infty.$$

Per un altro disco circolare di $\text{cm. } 0,1$ di grossezza, di $\text{cm. } 15$ di raggio,

troveremmo per $\delta = \text{cm. } 0,2$, applicando successivamente la (5), la (5') e la (8), i seguenti valori per la correzione della capacità:

dalla (5): cm. 3,070, che equivale all'aggiunta di una parte su 91;

dalla (5'): cm. 2,931, equivalente all'aggiunta di una parte su 94;

dalla (8): cm. 6,494, che equivale all'aggiunta di una parte su 43.

Da quest'ultimo esempio si scorge quanto sia piccola la differenza fra i risultati ottenuti mediante la (5) e la (5'), e quanto sia invece rilevante quella fra i risultati precedenti e quello ricavato dalla formola (8). Il che, mentre conferma le considerazioni precedenti, consiglia di fare una verifica sperimentale per vedere se veramente la (8) sia la formola che meglio rappresenta la cosa, e per sapere con qual grado di precisione essa può venire applicata.

8. Una prima verifica della (8), come pure delle altre formole (1), (5), (5'), può essere fatta indipendentemente dalla conoscenza della capacità vera, e può servire a vedere se la (7) sia realmente applicabile ad un contorno curvilineo per il quale sia soddisfatta la condizione posta relativamente al raggio di curvatura; ed in caso affermativo, può anche farci sapere per quali valori non troppo piccoli della distanza, la (7) e le altre siano con sufficiente approssimazione applicabili.

Si supponga perciò di ritagliare da una stessa lastra metallica, perfettamente piallata o tornita su ambe le faccie, due dischi di area esattamente equivalente, di cui l'uno abbia contorno circolare, l'altro ellittico. Si controllino con lo sferometro e con ogni altro strumento di misura, e si formi con ciascuno di essi un condensatore da usare, occorrendo, anche con anelli di guardia. Indicando con l_e e l_c le lunghezze dei due orli, con R il raggio del disco circolare e con a e b i semiassi di quello ellittico, con δ la comune distanza contata nel solito modo, con λ la larghezza della striscia addizionale data da una qualunque delle formole precedenti, e con C_e e C_c le capacità corrette e relative ai due condensatori, sarà:

$$C_e = \frac{\pi ab + l_e \lambda}{4\pi\delta} \quad , \quad C_c = \frac{\pi R^2 + l_c \lambda}{4\pi\delta}$$

e

$$C_e - C_c = \frac{(l_e - l_c) \lambda}{4\pi\delta}.$$

Ora è:

$$l_e = 2\pi a \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2}e\right)^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{1.3}{2.4}e^2\right)^3 - \dots \right\}$$

$$l_c = 2\pi R = 2\pi \sqrt{ab} = 2\pi a \sqrt{1 - e^2},$$

e quindi:

$$(9) \quad C_e - C_c = \frac{a}{2\delta} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2}e\right)^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{1.3}{2.4}e^2\right)^3 - \dots - \sqrt{1 - e^2} \right\} \lambda$$

Detta k la capacità dell'elettrometro e dei fili di congiunzione fra esso e l'uno o l'altro condensatore; detto V il potenziale di carica; V_e , il potenziale assunto dall'elettrometro, dai fili e dal condensatore ellittico; V_c , il potenziale assunto dallo stesso elettrometro, dagli stessi fili e dal condensatore circolare; allora, se le formole in esame o soltanto alcune di esse esprimono con sufficiente esattezza le capacità dei condensatori, sarà:

$$C_e V = (C_e + k) V_e,$$

$$C_c V = (C_c + k) V_c,$$

dalle quali, sostituendo prima ai potenziali V, V_e, V_c le deviazioni $\Delta, \Delta_e, \Delta_c$ direttamente osservate all'elettrometro, e poi risolvendo e sottraendo, si avrà:

$$C_c - C_e = k \left(\frac{\Delta_e}{\Delta - \Delta_e} - \frac{\Delta_c}{\Delta - \Delta_c} \right).$$

Questa espressione, se confrontata con la (9), dà subito:

$$\frac{a}{2\delta} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2} e \right)^2 \dots - \sqrt{1 - e^2} \right\} \lambda = k \left(\frac{\Delta_e}{\Delta - \Delta_e} - \frac{\Delta_c}{\Delta - \Delta_c} \right);$$

ma k è una costante, e quindi se le espressioni di λ sono esatte, deve esistere proporzionalità fra il termine in parentesi del secondo membro, che diremo Q , ed il primo membro, e ciò qualunque sia il valore di δ , purchè non eccessivamente grande. Ossia, dati due valori di δ, δ' e δ'' , dovrà essere anche:

$$\frac{Q' \delta'}{Q'' \delta''} = \frac{\lambda'}{\lambda''}.$$

In altra Nota esporrò altre considerazioni sull'influenza degli orli in un condensatore circolare, privo oppure munito di anello di guardia.

Fisica. — *Sulla radioattività dei fanghi termali depositati dalle acque degli Stabilimenti dei Bagni di Lucca (Toscana).* Nota del dott. G. MAGRI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica terrestre. — *Sulla misura della velocità di propagazione delle perturbazioni sismiche in rapporto alla sismometria razionale.* Nota di V. MONTI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Per quanto la misura della velocità superficiale di propagazione delle perturbazioni sismiche sia sempre stata considerata come argomento pieno di difficoltà, queste appaiono tuttavia ancor più gravi di quanto si è finora, a ciò che mi consta, pensato, se i sismogrammi che servono di base alla misura vengano considerati da un punto di vista rigorosamente razionale.

Prendere i diagrammi forniti da due Osservatori, scegliere in essi dei tratti corrispondenti, determinarne gl'istanti relativi ad assumere la differenza tra questi come uguale al tempo che una certa fase della perturbazione ha impiegato per propagarsi da un osservatorio all'altro, tutto ciò sarebbe abbastanza facile e logico se non fosse necessario alcun lavoro di riduzione per risalire dai sismogrammi al movimento vero del suolo, o se, quanto meno, le riduzioni relative ai due osservatori si elidessero a vicenda.

Per mostrare che così non è, io considererò un caso particolare, che, per quanto si presenti subito con qualche complicazione, è il più semplice che si possa immaginare.

Si supponga una perturbazione tale che le particelle del suolo compiano delle vibrazioni orizzontali, rettilinee e parallele; la forza sia proporzionale allo spostamento, e le vibrazioni si vengano smorzando sotto l'azione di una resistenza proporzionale alla velocità.

Preso come asse delle x una retta parallela alla direzione delle vibrazioni, per una particella qualunque ha luogo, com'è noto, l'equazione differenziale

$$(1) \quad x'' + 2\varepsilon x' + n^2 x = 0,$$

essendo ε ed n due costanti, la prima delle quali dipende dalla resistenza che produce lo smorzamento. Supporremo $n > \varepsilon$, con che la (1) corrisponde ad un moto oscillatorio di ampiezza decrescente.

Supponiamo adesso che, nel luogo stesso dove ha luogo tutto ciò, si trovi un pendolo orizzontale funzionante secondo la direzione delle x . Come ha mostrato B. Galitzin ⁽¹⁾, l'equazione differenziale del moto dello strumento si può scrivere nella forma

$$(2) \quad X'' + 2\varepsilon_1 X' + n_1 X + x'' = 0.$$

(1) C. R. de la Comm. Sismique permanente; St. Petersburg, 1902, 1904.

Qui X è l'ordinata del diagramma corrispondente all'epoca t ; ε_1 e n_1 sono due costanti dipendenti dallo smorzamento, dalle dimensioni e dalla figura del pendolo. Supporremo $n_1 > \varepsilon_1$, cosicchè le oscillazioni strumentali siano di ampiezza decrescente senza che abbia luogo l'aperiodicità. Queste corrispondono all'equazione differenziale

$$X'' + 2\varepsilon_1 X' + n_1 X = 0$$

il cui integrale generale è

$$(3) \quad X = A e^{-\varepsilon_1 t} \sin(pt + a)$$

essendo

$$p = \sqrt{n_1^2 - \varepsilon_1^2}.$$

Per applicare alla (2) il metodo della variazione delle costanti arbitrarie, scriviamo la (3) nella forma

$$X = C_1 e^{-\varepsilon_1 t} \sin pt + C_2 e^{-\varepsilon_1 t} \cos pt,$$

e, posto

$$Y_1 = e^{-\varepsilon_1 t} \sin pt$$

$$Y_2 = e^{-\varepsilon_1 t} \cos pt,$$

risolviamo il sistema delle due equazioni algebriche:

$$C_1' Y_1 + C_2' Y_2 = 0$$

$$C_1' Y_1' + C_2' Y_2' = -x''.$$

Viene

$$(4) \quad C_1' = -\frac{x''}{p} e^{\varepsilon_1 t} \cos pt$$

$$(5) \quad C_2' = \frac{x''}{p} e^{\varepsilon_1 t} \sin pt.$$

Per avere C_1 e C_2 , occorre notare che, per $n > \varepsilon$,

$$x'' = e^{-\varepsilon t} (P \sin qt - Q \cos qt),$$

essendo P, Q, q costanti dipendenti da ε .

Allora:

$$C_1 = -\frac{1}{p} \left[P \int e^{mt} \sin qt \cos pt \, dt - Q \int e^{mt} \cos qt \cos pt \, dt \right]$$

$$C_2 = \frac{1}{p} \left[P \int e^{mt} \sin qt \sin pt \, dt - Q \int e^{mt} \cos qt \sin pt \, dt \right],$$

essendo $m = \varepsilon_1 - \varepsilon$. Fatte le operazioni indicate, e posto

$$p + q = h \quad ; \quad p - q = k;$$

$$\frac{Pm - Qh}{h^2 + m^2} = \alpha \quad ; \quad \frac{Ph + Qm}{h^2 + m^2} = \beta \quad ; \quad \frac{Pm + Qh}{h^2 + m^2} = \gamma \quad ; \quad \frac{Ph - Qm}{h^2 + m^2} = \delta$$

si ha per integrale generale della (2)

$$X = -\frac{e^{-\varepsilon t}}{2p} \left\{ \left[\alpha \sin ht - \beta \cos ht - \gamma \sin kt + \delta \cos kt \right] \sin pt + \right. \\ \left. + \left[\beta \sin ht + \alpha \cos ht - \delta \sin kt - \gamma \cos kt \right] \cos pt \right\},$$

la quale, perchè per $t = 0$, $X = 0$, dà

$$\frac{1}{2p} (\alpha - \gamma) = 0,$$

ossia

$$\alpha = \gamma;$$

cosicchè

$$(6) \quad X = -\frac{e^{-\varepsilon t}}{2p} \left\{ \left[\alpha (\sin ht - \sin kt) - \beta \cos ht + \delta \cos kt \right] \sin pt + \right. \\ \left. + \left[\beta \sin ht - \delta \sin kt + \alpha (\cos ht - \cos kt) \right] \cos pt \right\}.$$

La (6) mostra che il tracciato del pendolo orizzontale risulta dalla sovrapposizione di un certo numero di curve sinuose. Derivando la (6), ponendo uguale a 0 la derivata e risolvendo rispetto a t , si avrebbero le epoche dei massimi e dei minimi del tracciato, le quali, come si vede subito, vengono a dipendere da ε .

Così le fasi del tracciato del pendolo orizzontale dipendono dal valore che lo smorzamento delle oscillazioni telluriche ha nel luogo dove il pendolo orizzontale si trova.

Ne segue che se la perturbazione sismica si propaga dal punto considerato a un altro ove sia collocato un secondo pendolo orizzontale, e ove, per la diversa costituzione geologica del suolo, ε abbia un valore diverso dal primo punto, la rassomiglianza fra i tracciati dei due pendoli sarà puramente apparente e i loro massimi e minimi saranno spostati in modo differente rispetto ai massimi e minimi della perturbazione sismica. Nulla si potrà dedurre dal confronto dei due tracciati sulla velocità di propagazione delle diverse fasi della perturbazione sismica, perchè i due valori di ε sono, com'è evidente, ignoti.

L'unico modo possibile per arrivare alla conoscenza della detta velocità è quello di costituire degli Osservatori geodinamici forniti di una combinazione di strumenti appropriati a risolvere il movimento del suolo in tre spostamenti paralleli ad una terna di assi coordinati ortogonali e nelle tre rotazioni intorno agli assi stessi per ogni istante della perturbazione; ricostruire sui tracciati di tali strumenti il moto vero del suolo, e paragonare finalmente la ricostruzione ottenuta in un Osservatorio con quella ottenuta in un altro.

A proposito di queste combinazioni di strumenti è noto che M. Contarini ⁽¹⁾ e B. Galitzin ⁽²⁾ ne hanno proposte diverse, il primo partendo esclusivamente dagli strumenti già in uso, il secondo introducendone dei nuovi. Su tali proposte giova fare alcune osservazioni.

I. Benchè gli Autori insegnino il modo di determinare sperimentalmente le varie costanti da introdurre nelle equazioni differenziali relative al movimento di ciascuno strumento, col far oscillare lo strumento stesso in assenza di ogni perturbazione sismica, tuttavia l'attrito delle penne scriventi contro la carta avvolta sul tamburo (nel caso della registrazione meccanica) non si può determinare a questo modo perchè, come già notava il Contarini stesso, esso varia da punto a punto del tracciato. Lo stesso dicasi dell'effetto della tensione superficiale dell'inchiostro scendente dalle penne sulla carta. Per evitare l'introduzione nei calcoli di grandezze di cui non si sa precisare il valore, o, quanto meno, per ridurne l'importanza al minimo possibile, gioverebbe, se non si vuole ricorrere alla registrazione fotografica, adottare il sistema di registrazione in uso nei Microsismografi Vicentini, che rende minimo l'attrito e sopprime l'effetto della tensione superficiale dell'inchiostro.

II. Lo stesso sistema di registrazione si raccomanda anche per l'estrema sottigliezza dei tracciati. È infatti questa una condizione indispensabile affinché si possano fare delle misure di grande sensibilità sui tracciati stessi, come si richiedono per sapere quale funzione del tempo sia l'ordinata, e risalire quindi alle derivate prima e seconda di tale funzione, necessarie per le equazioni differenziali atte a fornire il moto vero del suolo.

III. È bene evitare l'uso di pendoli verticali troppo lunghi, perchè su questi può avere un'influenza perturbatrice l'elasticità degli alti fabbricati da cui pendono, come già notava il Burgatti ⁽³⁾. Nè siffatta influenza si può misurare col fare oscillare il pendolo in assenza di ogni perturbazione sismica, perchè le onde elastiche che a questo modo si propagano dal punto d'attacco al fabbricato sono evidentemente diverse da quelle che, partendo dal suolo, arrivano, pel fabbricato, al punto d'attacco quando si verifichi una perturbazione sismica.

⁽¹⁾ Rend. dell'Acc. dei Lincei, 1901, 1902.

⁽²⁾ Loc. cit.

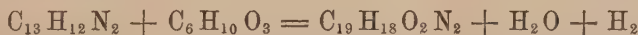
⁽³⁾ Rend. dell'Acc. dei Lincei, 1900.

Fisica terrestre. — *Risultati pireliometrici ottenuti dal 22 agosto a tutto giugno 1903 al R. Osservatorio Geofisico di Modena.* Nota di CIRO CHISTONI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Su taluni derivati del pirazolo* ⁽¹⁾. Nota di GAETANO MINUNNI e G. LAZZARINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

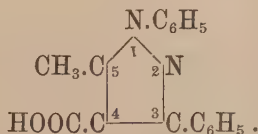
In una Nota ⁽²⁾ comunicata all'Accademia da uno di noi nella seduta del 5 novembre u. s., furono esposti sommariamente i risultati teorici delle ricerche da noi intraprese sull'azione dell'etere acetoacetico sui fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche in presenza di cloruro di zinco. Questa reazione ha luogo fra una molecola di etere acetoacetico ed una molecola di idrazone con eliminazione di una molecola d'acqua e di due atomi di idrogeno. Il prodotto di condensazione, $C_{19}H_{18}O_2N_2$, che si ottiene dal benzalfenilidrazone secondo l'equazione:



fu riconosciuto identico all'*etere etilico dell'acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico* di Knorr e Blank ⁽³⁾.

In modo analogo procede la reazione con gli altri idrazoni finora studiati, cioè coi fenilidrazoni delle aldeidi nitrobenzoiche (meta e para) e dell'aldeide salicilica. In questa Nota ci proponiamo di descrivere brevemente le esperienze eseguite e le proprietà dei composti pirazolici ottenuti secondo il nuovo metodo sintetico. I composti derivanti dai nitrobenzalfenilidrazoni e dall'o-ossibenalidrazone erano finora sconosciuti.

I. — *Acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico*,



L'*etere etilico* di questo acido, ottenuto per la prima volta da L. Knorr ed A. Blank ⁽⁴⁾ per azione della fenilidrazina sull'etere acetbenzalacetico,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Sassari.

(2) Rendiconti, vol. XIV, 2° sem. 1905, 414.

(3) Berichte 18, 932.

(4) Loc. cit.

si può preparare in modo più semplice per azione dell'etere acetoacetico sul benzalfenilidrazone. In un palloncino munito di canna ascendente si riscalda un miscuglio di 10 gr. di idrazone, 10 gr. di etere acetoacetico ed alcuni pezzetti di cloruro di zinco, per circa due ore a 125-130° in bagno di paraffina. Verso 110° l'idrazone incomincia a sciogliersi; contemporaneamente si inizia uno sviluppo di gas che diviene verso i 125° assai vivo. La reazione si mantiene intensa per circa mezz'ora, poi diminuisce rapidamente. Dopo il raffreddamento si ottiene una massa rossastra, semisolida, limpida ed amorfa, che a contatto dell'alcool si trasforma lentamente in una poltiglia di cristalli. Per la purificazione del prodotto conviene aggiungere alla massa ancora calda e fluida un egual volume di alcool e riscaldare fino ad avere una massa uniforme, la quale dopo circa 24 ore si trasforma in una densa poltiglia di cristalli. Si filtra, si lava ripetutamente alla pompa con alcool e si cristallizza dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

La composizione della sostanza corrisponde a quella dell'etere etilico di un acido metildifenilpirazolcarbonico. Infatti:

- I. gr. 0.2430 di sostanza fornirono gr. 0.1325 di acqua e gr. 0.6672 di anidride carbonica;
- II. gr. 0.2297 di sostanza fornirono gr. 0.1257 di acqua e gr. 0.6304 di anidride carbonica;
- III. gr. 0.2708 di sostanza diedero 21.9 cm³ di azoto misurati alla pressione di 736.0 mm. ed alla temperatura di 14.5°;
- IV. gr. 0.2442 di sostanza diedero 19.7 cm³ di azoto misurati a 14.5° ed a 734 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $C_{19}H_{18}O_2N_2$	Trovato			
		I	II	III	IV
Carbonio	74.51	74.88	74.84	—	—
Idrogeno	5.88	6.06	6.08	—	—
Azoto	9.12	—	—	9.18	9.14

I risultati delle analisi, la solubilità del composto e la sua proprietà di fornire per saponificazione un acido, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, fusibile a 194° dimostrano che il prodotto di condensazione è identico all'*etere etilico dell'acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico* di Knorr e Blank. Una lieve discordanza fu osservata soltanto per il punto di fusione che fu trovato 110° da Knorr e Blank, mentre noi osservammo 105°. La temperatura non ha influenza sull'andamento della reazione sopra descritta; infatti, riscaldando il miscuglio di idrazone ed etere acetoacetico a 200-205° si ebbe lo stesso prodotto, ma con minore rendimento. In assenza del cloruro di zinco non avviene alcuna reazione nemmeno a temperature superiori ai 200°.

Per ottenere l'acido libero si riscalda l'etere a b. m. con potassa alcoolica al 10% fino a tanto che la soluzione alcoolica non precipita più per aggiunta di acqua; impiegando 1 gr. di etere la reazione è completa dopo circa due ore di riscaldamento. Si diluisce con acqua, si acidifica con acido cloridrico diluito, si filtra, si lava il precipitato con acqua e si cristallizza dall'alcool a 50%. La sostanza fondeva dopo ripetute cristallizzazioni a 193-194° con sviluppo di gas e presentava tutti i caratteri di solubilità descritti da Knorr e Blank per l'acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico. I risultati dell'analisi confermarono l'identità.

I. gr. 0.2297 di sostanza diedero gr. 0.6192 di anidride carbonica e gr. 0.1047 di acqua;

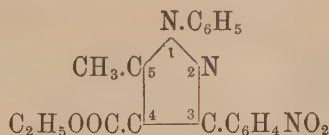
II. gr. 0.1720 di sostanza diedero 15,2 cm³ di azoto misurati a 15,5° ed a 744 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per	Trovato	
	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ N ₂	I	II
Carbonio	73.38	73.51	—
Idrogeno	5.04	5.06	—
Azoto	10.07	—	10.10

La saponificazione ha luogo anche per azione del sodio metallico sulla soluzione alcoolica bollente dell'etere; il prodotto della reazione fondeva esattamente a 193-194° con sviluppo di gas ed aveva tutte le proprietà dell'acido.

II. — *Acido 5-metil-1-fenil-3-(m-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.*



L'etere etilico, C₁₉H₁₇O₄N₃, si forma nella condensazione del m-nitrobenzalfenilidrazone con l'etere acetoacetico. Si riscalda un miscuglio di 10 gr. di m-nitroidrazone e 10 gr. di etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco per due ore a 130-135°, si diluisce la massa ancora calda con un egual volume di alcool e si versa in un bicchiere. Dopo alcune ore il tutto si rapprende in una poltiglia di cristalli. Si filtra alla pompa e si lava sul filtro ripetutamente con alcool fino ad avere una massa colorata leggermente in giallo; il prolungato lavaggio facilita molto la purificazione del prodotto, che venne ripetutamente cristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante:

I. gr. 0.2373 di sostanza diedero gr. 0.5643 di anidride carbonica e gr. 0.1015 di acqua;

II. gr. 0.1621 di sostanza fornirono 17.1 cm³ di azoto misurati a 15° ed a 739 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $C_{19}H_{17}O_4N_3$	Trovato	
		I	II
Carbonio	64.95	64.85	—
Idrogeno	4.84	4.75	—
Azoto	11.96	—	12.0

L'etere fonde a 105.5-106.5°. È insolubile in acqua, poco solubile in ligroina, solubile in alcool, etere, alcool amilico, solubilissimo in benzolo, etere acetico e cloroformio; dall'alcool si separa in aghi sottili ed incolori; si scioglie a freddo negli acidi solforico e cloridrico concentrati e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua. Riscaldato a b. m. con acido solforico concentrato, si saponifica; la saponificazione è completa, quando per aggiunta di acqua alla soluzione acida si ottiene un precipitato completamente solubile in potassa caustica. Per separare l'acido si diluisce la soluzione solforica con molta acqua, si filtra, si lava alla pompa con acqua e si cristallizza il prodotto prima dall'alcool e poi da molto benzolo bollente, in cui l'acido è pochissimo solubile. Per raffreddamento si separano degli aghi bianchi, sottilissimi, riuniti in grandi rosette. Questi cristalli contengono benzolo di cristallizzazione, come dimostrano i seguenti risultati dell'analisi:

I. gr. 0.2319 di sostanza diedero gr. 0.5524 di anidride carbonica e gr. 0.0927 di acqua;

II. gr. 0.2167 di sostanza diedero gr. 0.5165 di anidride carbonica e gr. 0.0867 di acqua;

III. gr. 0.2014 di sostanza diedero 22.5 cm³ di azoto misurati a 18° ed a 745 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $3C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$	Trovato		
		I	II	III
Carbonio	65.3	64.8	65.0	—
Idrogeno	4.2	4.4	4.4	—
Azoto	12.0	—	—	12.6

Il prodotto cristallizzato dal benzolo diede all'analisi dopo una ricristallizzazione dall'alcool numeri normali:

I. gr. 0.2015 di sostanza diedero gr. 0.4669 di anidride carbonica e gr. 0.0742 di acqua;

II. gr. 0.1270 di sostanza diedero 15 cm³ di azoto misurati a 20° ed a 738 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $C_{17}H_{13}O_4N_3$	Trovato	
		I	II
Carbonio	63.15	63.19	—
Idrogeno	4.02	4.09	—
Azoto	13.0	—	13.11

L'*acido 5-metil-1-fenil-3-(m-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico* fonde a 207-208° con sviluppo di gas; è insolubile in acqua ed in ligroina tanto a freddo quanto a caldo, è quasi insolubile a freddo in benzolo, pochissimo solubile a caldo, si scioglie abbastanza bene a caldo in alcool, è poco solubile in etere, si scioglie bene in cloroformio anche a freddo.

III. — *Acido 5-metil-1-fenil-3-(p-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.*

Per la preparazione e per la purificazione dell'*etere etilico* di questo acido si segue lo stesso metodo indicato nel capitolo precedente; però si è trovato necessario riscaldare il miscuglio di 10 gr. di p-nitroidrazone e di 10 gr. di etere acetoacetico per tre ore a 130-135°; riscaldando soltanto per due ore rimaneva dell'idrazone inalterato. L'etere cristallizzato ripetutamente dall'alcool fino a punto di fusione costante, diede all'analisi i seguenti risultati:

- I. gr. 0.3020 di sostanza diedero gr. 0.7184 di anidride carbonica e gr. 0.1339 di acqua;
- II. gr. 0.2328 di sostanza diedero 24.5 cm³ di azoto misurati a 17.5° ed a 744.5 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $C_{19}H_{17}O_4N_3$	Trovato	
		I	II
Carbonio	64.95	64.87	—
Idrogeno	4.84	4.92	—
Azoto	11.96	—	11.93

L'etere cristallizza dall'alcool in piccoli aghi gialli fusibili a 107-108°, è insolubile in acqua ed in ligroina a freddo, è poco solubile in alcool freddo ed in etere, si scioglie bene in alcool caldo, in acetone ed in cloroformio anche a freddo.

Per saponificazione con acido solforico concentrato a b. m. si ebbe l'*acido libero* che fu purificato come il m-derivato, ricristallizzandolo dapprima dall'alcool e poi dal benzolo bollente, in cui anch'esso è pochissimo solubile anche a caldo. Il prodotto si separava dal benzolo in aghi bianchi, sottili, riuniti a ciuffi che fondevano dopo due cristallizzazioni a 209.5-210°

con sviluppo di gas. Anche questi cristalli contenevano benzolo di cristallizzazione; all'analisi si ebbero infatti i seguenti risultati:

I. gr. 0.1656 di sostanza diedero gr. 0.3952 di anidride carbonica e gr. 0.0663 di acqua;

II. gr. 0.1121 di sostanza diedero 12.4 cm³ di azoto misurati a 21° ed a 740 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per	Trovato	
	$3\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$	I	II
Carbonio	65.3	65.08	—
Idrogeno	4.2	4.44	—
Azoto	12.0	—	12.2

A differenza del m-nitroacido questo p-derivato non perde completamente il benzolo di cristallizzazione, quando viene ricristallizzato dall'alcool. Il p-acido è insolubile in acqua a freddo, pochissimo solubile a caldo, è quasi insolubile in ligroina tanto a freddo quanto a caldo, è poco solubile in etere, in alcool ed in benzolo a freddo, si scioglie bene a caldo nell'alcool ed è molto solubile in acetone.

In una prossima Nota descriveremo i prodotti della reazione fra l'etere acetoacetico e l'o-ossibenzalfenilidrazione.

Chimica. — *L'equivalente elettrochimico dell'Iodio* ⁽¹⁾. Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un mio precedente lavoro ⁽²⁾ sul Tellurio, mi sono proposto di arrivare al peso atomico di tale elemento, fondandomi sulla legge dell'elettrolisi di Faraday. Incoraggiato dai risultati soddisfacenti ottenuti con tale metodo, credetti opportuno di applicarlo anche per la determinazione del peso atomico dell'Iodio, sempre in considerazione della strana anomalia che i pesi atomici di questi due elementi presentano in rapporto alla classificazione del Mendeleeff. La prima determinazione del peso atomico dell'Iodio fu realizzata da Gay-Lussac ⁽³⁾ nel 1814 mediante la sintesi dell'ioduro di zinco. Egli trovò per l'I il p. a. 125. Nel 1815 Prout ⁽⁴⁾ con un processo analogo ottenne per risultato 126. Berzelius ⁽⁵⁾ fece nel 1828 una nuova determinazione basata sull'azione del cloro sull'ioduro di argento; che gli fornì un peso

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della R. Scuola degl'Ingegneri di Roma.

(2) Gazz. Chim. Ital., t. XXXV, parte II, 1905 e Rendic. R. Acc. dei Lincei, vol. XIV, 1° sem. 1905.

(3) Gay-Lussac, 418, Ann. Chim. 91, 5, 1814.

(4) Prout, Ann. of Phys., 6, 323, 1815.

(5) Berzelius, Ann. Ph. Chem., Pagg. 14, 558, 1828.

atomico un po' più elevato cioè 126,3. La decomposizione dell'iodato K, e quella dell'iodato di argento mediante il calore furono utilizzate da Millon ⁽¹⁾ nel 1843, che trovò nel primo caso il numero 126,697, e nel secondo 125,33. Nello stesso anno Marignac ⁽²⁾ fece la sintesi dell'ioduro di argento che lo condusse per l'ossigeno = 16 al peso atomico dell'Iodio = 126,84. Nel 1859 Dumas ⁽³⁾ riprendendo le esperienze di Berzelius adottò il numero 126,59. Infine Stas ⁽⁴⁾ in seguito alle sue belle ricerche sui pesi atomici, trovò come media delle sue determinazioni (analisi dell'iodato di argento, analisi dell'ioduro di argento e sintesi dell'ioduro di argento) il numero 126,848. Poi il peso atomico dell'Iodio è stato calcolato da diversi scienziati secondo i dati dello Stas, e finalmente il numero 126,86 è stato ammesso dalla Commissione internazionale nel 1897. Senonchè in questi ultimi tre anni sono state pubblicate tre serie di determinazioni; l'una del Ladenburg ⁽⁵⁾, l'altra dello Scott ⁽⁶⁾, la terza del Baxter ⁽⁷⁾ le quali forniscono dei risultati di circa $\frac{1}{10}$ di unità superiori al numero suddetto. I metodi adottati dal Ladenburg sono due; l'uno consiste nel riscaldare l'ioduro di argento in una corrente di cloro fino a spostare completamente l'Iodio; egli ottenne in tal modo il numero 126,96. Nell'altro mediante la sintesi dell'ioduro di argento ottenne $I = 126,86$; Scott preparò pure sinteticamente l'ioduro di argento ed ottenne in due analisi i valori 126,96 e 126,98. L'argomento fu ripreso recentemente dal Baxter il quale dai rapporti $Ag : AgI$, $AgI : AgCl$, $Ag : I$, $AgBr : AgCl$, confermò come peso atomico dell'Iodio il numero 126,98.

A questo punto si trovava la questione quando io intrapresi le mie ricerche.

Già nel mio precedente lavoro ho indicato quali sono le condizioni le quali permettono di ottenere dei risultati attendibili per la determinazione del peso atomico di un elemento, mediante l'impiego della corrente elettrica. In sostanza si tratta di ricorrere alla disposizione di un voltmetro, e di determinare il peso di un elemento che può venire deposto da una data quantità di elettricità, col peso di Ag, deposto dalla stessa quantità di elettricità in un voltmetro campione, perchè come è noto per la legge di Faraday « la massa elettrica è sempre esattamente proporzionale alla massa degli ioni messi in libertà, e questi per masse elettriche uguali, stanno nel rapporto dei loro equivalenti chimici ».

(1) Millon, Ann.-Chem. Ph., 9, 407, 1843.

(2) Marignac, Bibl. Genève, 46, 363, 1843.

(3) Dumas, Ann. Chem. Ph., 55, 163, 1859.

(4) Stass, *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels*. Hayez, Bruxelles, 1865.

(5) Ladenburg, Ber. t. XXXV, pag. 2275.

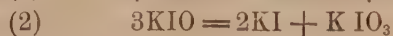
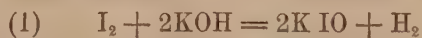
(6) Scott, Proc. chem. Soc. 18-112.

(7) Baxter, Proc. Amer. Acad., 40, 1904, 419 e Zeits. für. Anorg. Chem., 43, 14 e vol. 46, pag. 36.

La questione però si presentava alquanto più complessa per l'I, e diverse difficoltà sperimentali parvero a prima vista rendere impossibile tale determinazione. L'Iodio infatti (che fra i composti alogenati ha il potenziale più basso) per elettrolisi di una soluzione di un suo sale, si separa come elemento elettronegativo, all'anodo. Come si può qui fissare l'I? La prima soluzione che si può affacciare alla mente è quella di ricorrere al metodo già applicato dal Vortman per il dosaggio dell'I per via elettrolitica, impiegando cioè come anodo una lamina di Ag. Ora questo metodo sarebbe veramente molto comodo, se non presentasse alcuni inconvenienti che ho potuto constatare. Prima di tutto o l'ioduro di Ag è leggermente solubile nella soluzione dell'ioduro che si impiega come elettrolita, o una piccola quantità di Ag passa direttamente in soluzione, perchè sta il fatto che elettrolizzando dopo qualche tempo la soluzione stessa con elettrodi di Pt, si osserva deporsi dell'Ag al catodo. In secondo luogo, sotto l'azione della corrente l'anodo di Ag si trasforma parzialmente in perossido, per cui i risultati rimangono affetti da due errori di cui non è possibile nè sicuro valutare la portata.

Si può ricorrere allora alla determinazione dell'Iodio per via volumetrica. Ma io ho detto già nel mio precedente lavoro, che per ottenere dei risultati concordanti è necessario che la concentrazione ionica nella soluzione si mantenga presso a poco costante; è necessario dunque circondare il catodo di uno strato di Iodio metallico, sufficiente per reagire coll'idrato del metallo che si va formando.

Dirò subito che il sale che meglio si presta ad essere impiegato è l'ioduro potassico. Ora è noto che il K che si porta al catodo, forma coll'acqua idrato potassico. Ma l'idrato potassico reagisce coll'Iodio libero, per dare in ultima analisi dell'ioduro potassico e dell'iodato potassico

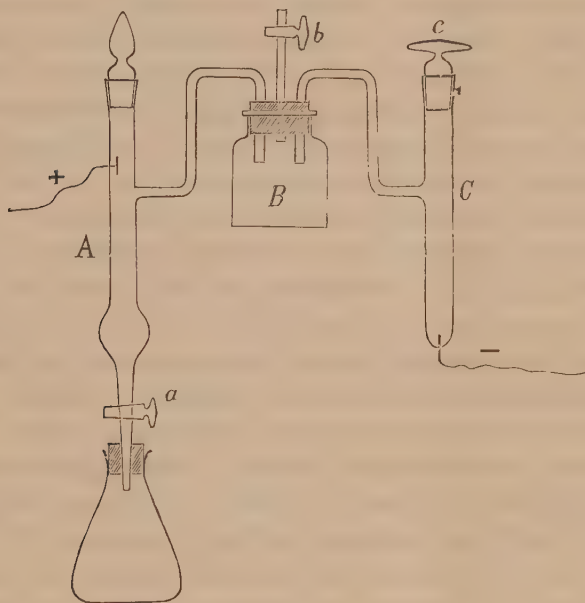


Ora, come si può separare questo Iodio che noi aggiungiamo al catodo da quello che si separa all'anodo, e come potremo impedire la loro reciproca diffusione dallo spazio anodico a quello catodico e viceversa? E come potremo ancora impedire che l'idrato K che si forma al catodo, giunga in contatto dell'Iodio separatosi all'anodo per reagire insieme?

L'esecuzione dell'esperienza richiedeva dunque una disposizione sperimentale tale da soddisfare a tutte queste diverse esigenze e credo di esservi riuscito col seguente piccolo apparecchio, che dopo innumerevoli modificazioni mi parve risolve bene il problema.

Due tubi di vetro (v. figura) dell'altezza di 15 cm. del diam. interno di 12 mm., e che si possono chiudere con tappo a smeriglio a chiusura perfetta, funzionano rispettivamente da spazio anodico e catodico. I due tubi sono messi in

comunicazione fra di loro mediante due tubicini piegati ad S del diam. interno di 4 mm., saldati a metà circa dell'altezza dei due tubi principali e terminanti in un recipiente intermedio chiuso da un turacciolo a tre fori. Attraverso il terzo foro del tappo passa un tubicino di vetro con rubinetto. Il tubo funzionante da anodo porta alla parte inferiore un ingrossamento e



termina con un rubinetto. La chiusura del tubo catodico viene fatta mediante un tappo cavo di vetro portante lateralmente un foro, cui corrisponde un foro simile praticato nella parete del tubo, in modo da permettere, o impedire a volontà, mediante un $\frac{1}{2}$ giro la comunicazione fra l'interno del tubo e l'esterno.

Gli elettrodi costituiti da due laminette di Pt, della superficie di 4 mm.² sono saldati ai due tubi, per l'anodo alla parte superiore alquanto al di sopra del tubo laterale, per il catodo sul fondo del tubo. Ho potuto constatare che questa disposizione per l'anodo è preferibile, perchè la diffusione è meglio impedita in quanto che l'Iodio che si separa all'anodo, tende in tal modo a raccogliersi alla parte inferiore del tubo, ricevendo come una spinta, mentre invece trovandosi l'elettrodo in basso, per la stessa spinta tende a salire attraverso al tubicino laterale.

Per procedere all'esperienza si opera nel seguente modo: Mediante un imbuto a collo lungo si introduce nello spazio catodico una certa quantità

di Iodio polverizzato, e vi si fissa con un piccolo batuffolo di lana di vetro, allo scopo di evitare che al sopravvenire della soluzione esso giunga a galleggiare alla superficie del liquido e quindi sciogliendosi favorisca la diffusione. Quindi si applica il tappo coll'avvertenza di mantenere i due fori coincidenti. Tenendo chiuso il rubinetto *b*, s'introduce nel tubo anodico la soluzione. Il riempimento avviene completamente, prima in A, poi in B, quindi nel tubo C; il livello nel liquido nei due tubi deve essere mantenuto alquanto al disotto della curva superiore dei due tubi laterali. Si chiude quindi il tubo A col tappo a smeriglio, e si segna il livello del liquido; questa chiusura permette di rilevare dallo spostamento del liquido che ne deriverebbe nell'interno, un eventuale svolgimento di ossigeno; inconveniente questo che si deve evitare, e che solo con una scelta opportuna del voltaggio e dell'intensità della corrente si può raggiungere, come meglio vedremo in seguito.

Si stabilisce quindi il contatto coi due poli della sorgente elettrica e si incomincia l'elettrolisi. L'apparecchio offre una resistenza un po' forte al passaggio della corrente, per cui l'operazione deve essere prolungata per 24 ore, e talvolta anche per 36; però la diffusione dell'Iodio sia dallo spazio anodico, che da quello catodico, è completamente evitata, e la soluzione si mantiene perfettamente incolore nella parte superiore dei tubicini laterali, e nel recipiente intermedio B. Terminata l'elettrolisi, si chiude il rubinetto *c*, si apre il rubinetto *a*, e tenendo chiuso il tappo superiore, si permette al liquido insieme all'Iodio messo in libertà e disciolto nella soluzione di discendere in un recipiente sottoposto, mediante l'apertura del rubinetto *b*. La parte della soluzione che viene aspirata dal recipiente B, serve al lavaggio del tubicino; si completa poi il lavaggio del tubo A, (togliendo il tappo superiore), con acqua distillata, con soluzione di ioduro, e quindi di nuovo con acqua, e si dosa subito l'Iodio messo in libertà, mediante soluzione circa $\frac{N}{50}$ di iposolfito sodico.

Già ho esposto estesamente nell'altro mio lavoro citato quale sia la disposizione adottata pei voltametri ad argento di confronto, e le precauzioni e le correzioni di cui è necessario tener conto per ottenere dei risultati esatti, e rimando ad esso per le opportune dilucidazioni.

Ho preferito fra tutti gli ioduri, l'ioduro di potassio per la sua facile solubilità e per la relativa facilità con cui si può ottenere allo stato puro.

I materiali da me impiegati, Iodio, ioduro potassico, iposolfito di sodio, erano stati provveduti dalla casa Erba di Milano ed erano allo stato puro.

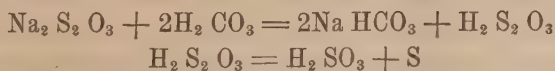
L'Iodio che doveva servirmi essenzialmente alla titolazione della soluzione di iposolfito sodico, richiese uno speciale trattamento. L'Iodio fornitomi dalla casa Erba venne disciolto in una soluzione concentrata di KI, e quindi distillato per la massima parte impiegando una storta e raccogliendo l'I in un recipiente raffreddato con acqua fredda. L'Iodio così ottenuto venne

trasformato in acido iodidrico, sospendendolo in acqua e facendo agire una corrente d'idrogeno solforato.

Quest'ultimo venne preparato per azione di acido solforico diluito sul solfuro di ferro, e venne lavato attraverso ad una serie di bottiglie di lavaggio. In questo modo l'ioduro di cianogeno eventualmente presente viene trasformato per azione dell' H_2S in acido cianico, acido iodidrico e zolfo. La soluzione venne bollita per breve tempo, quindi eliminato lo zolfo per filtrazione. La soluzione chiara venne ancora bollita per alcune ore allo scopo di eliminare tutto l'acido cianico. Infine l' HI venne trasformato in Iodio mediante distillazione della soluzione con permanganato potassico puro esente da cloro. Mediante il permanganato, le sostanze organiche eventualmente presenti, vengono ossidate. L'Iodio così ottenuto venne nuovamente e per due volte distillato da una soluzione di ioduro di potassio, allo scopo d'eliminare le tracce di cloro e bromo se presenti. Quindi venne sublimato due volte in un becher, raccogliendo il sublimato sopra un tubo di vetro forte portante a metà una bolla, che si adattava esattamente all'orlo del becher, e che veniva riempita di acqua fredda ⁽¹⁾. Il sublimato raccolto su vetro di orologio veniva quindi lasciato per 48 ore in essiccatore non ingrassato, in presenza di cloruro di calcio ⁽²⁾. Infine esso venne distillato da una navicella di porcellana posta entro un tubo di vetro duro in corrente di aria perfettamente secca, raccogliendo il distillato in un tubicino di vetro duro che veniva conservato poi entro ad altro essiccatore a cloruro di calcio. Tutte le varie parti dell'apparecchio a distillazione erano riunite fra di loro a smeriglio.

Con l'Iodio così purificato e disseccato si passava a titolare la soluzione di iposolfito nel seguente modo:

La soluzione di iposolfito preparata circa $\frac{N}{50}$ con iposolfito Na purissimo, venne prima conservata per circa venti giorni nel buio, allo scopo di permettere che tutto l'acido carbonico contenuto nell'acqua distillata esercitasse quella decomposizione che è causa in principio di una rapida variazione di titolo della soluzione stessa. È noto infatti che l'acido carbonico reagisce coll'iposolfito Na nel seguente modo:

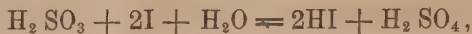


per cui il titolo va lentamente aumentando perchè l'acido solforoso che si

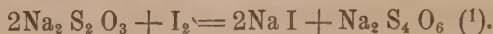
(1) Treadwel, Analytisch. Chem., III, Aufl., pag. 473.

(2) L'impiego dell' $H_2 SO_4$ è da evitarsi perchè l'I dopo qualche ora rimane inquinato di tale acido; il grasso dell'essiccatore viene facilmente intaccato dai vapori d'Iodio, con formazione di acido iodidrico, che può inquinare l'Iodio.

forma consuma più iodio che non la quantità di acido iposolforoso da cui esso deriva.



mentre con



In un piccolo tubo per pesata con tappo a smeriglio a perfetta chiusura, si introducono 2, 2,5 gr. di KI purissimo e $\frac{1}{2}$ cm³ di acqua distillata, si chiude e si pesa esattamente. Quindi si aggiungono gr. 0,35-0,45 di Iodio puro, si chiude e si pesa nuovamente. La differenza mi dà il peso di Iodio. L'Iodio si scioglie in tal modo quasi istantaneamente nella soluzione concentrata di ioduro di potassio. Si fa quindi cadere il tubo in un pallone di Erlenmayer, della capacità di circa 500 cm³ e contenente 200 cm³ di acqua distillata più un grammo di ioduro potassico. Si toglie il tappo al momento dell'introduzione, e si fa cadere dentro contemporaneamente al tubo. In questo modo ogni perdita di Iodio è evitata. Si fa quindi gocciolare entro al pallone la soluzione di iposolfito da una buretta di Baudin, fino ad ottenere una colorazione giallognola. Si aggiungono allora 2-3 cm³ di salda d'amido e si continua a far agire a goccia a goccia la soluzione di iposolfito fino a che la colorazione da bleu diventa ametista e poi sparisce completamente.

La salda d'amido venne preparata nel seguente modo ⁽²⁾: 5 gr. d'amido vennero tritati finemente e spappolati con pochissima acqua fredda. Si versò poi lentamente il miscuglio in un litro di acqua bollente contenuta in una capsula di porcellana. Si prolungò quindi per 2 minuti ancora l'ebollizione, si lasciò raffreddare e riposare per una notte. Si filtrò la soluzione in tanti tubi da saggio; i quali vennero collocati in bagno maria, e riscaldati per circa due ore, e chiusi quindi con ovatta sterilizzata, prima di toglierli dal bagno. In questo modo sterilizzata, la salda d'amido si conserva per lungo tempo e manifesta sempre la bellissima colorazione bleu come se preparata di fresco.

In queste titolazioni poi ebbi sempre l'avvertenza, sia nel caso dell'impiego dell'iodio per titolare la soluzione, sia nelle determinazioni di Iodio dopo l'elettrolisi, di conservare sempre presso a poco la stessa diluizione, perchè come è noto ⁽³⁾ colla stessa quantità di ioduro e diverse quantità di liquido possono essere richieste quantità diverse di Iodio per ottenere la colorazione bleu. Ad ogni determinazione poi facevo una titolazione di confronto

(1) La soluzione di iposolfito era conservata al buio, perchè altrimenti il suo titolo va poi continuamente diminuendo.

(2) Treadwel, l. cit.

(3) Treadwel, l. cit.

della soluzione di iposolfito, per constatare se il titolo di questa fosse rimasto costante.

Le pesate tanto per l'Ag come per l'I vennero sempre ridotte al vuoto. Per l'I assumendo come p. es. il numero 4,933 (2) venne introdotta per ogni grammo apparente la correzione $+ 0,000102$ gr.

L'ioduro potassico fornitomi dalla casa Erba era purissimo e non ebbe bisogno di speciali trattamenti. La concentrazione della soluzione da me impiegata fu ordinariamente al 10 %, ma ho potuto constatare, che anche variando entro larghi limiti la concentrazione, purchè non si raggiunga una diluizione eccessiva, i risultati non vengono punto influenzati (1).

Una speciale attenzione ha richiesto la determinazione del voltaggio opportuno, per evitare lo sviluppo di ossigeno all'anodo. Nelle condizioni del mio apparecchio questo non doveva oltrepassare i 6 Volt durante l'esperienza, (ordinariamente tre accumulatori) altrimenti si correva pericolo di avere sviluppo di ossigeno, e quindi si avevano risultati sensibilmente inferiori. L'intensità media di corrente impiegata fu di A: 0,005-0,002. Le pesate vennero eseguite con un'ottima bilancia Sartorius, a braccia corte della portata di 100 gr. e della sensibilità di $\frac{1}{20}$ di mmgr. Tutti i pesi vennero prima controllati. L'acqua era stata prima distillata in presenza di una soluzione alcalina di permanganato potassico, quindi ridistillata in alambicco di stagno, rifiutando le prime e le ultime porzioni.

Ogni determinazione richiedeva tre giorni, due circa per l'elettrolisi, l'altro per lavaggi, essiccazione, conservazione nel vuoto e pesate. Come si disse nel mio citato lavoro, tutti gli apparecchi erano diligentemente isolati dal tavolo di lavoro, ed i due voltametri ad Ag, e l'apparecchio di elettrolisi erano riuniti in serie mediante fili aerei dal serrafile di partenza a quello di arrivo della corrente dal quadro distributore dell'elettricità.

Nella seguente tabella riporto i risultati delle determinazioni eseguite.

(1) Ladenburg, Ber. Deut. chem. Gesell. 35, 1256.

Numero	Durata in ore	Argento deposto nel I voltmetro	Argento deposto nel II voltmetro	Media Ag corretta nel vuoto e per l'acqua madre	Peso del- l'Iodio cor- retto nel vuoto	Peso atomico dell'Iodio in rapporto all'Ag = 107,93	Medie parziali	Media finale	
1	8½	0,18055	0,18060	0,18054	0,21230	126,92	126,886	126,89	
2	8	0,2137	0,2136	0,21360	0,251309	126,98			
3	16	0,2311	0,2310	0,23103	0,27181	126,90			
4	16	0,2403	0,2399	0,24005	0,28213	126,85			
5	9½	0,15460	0,15455	0,15454	0,18167	126,85	126,82		126,89
6	16	0,25985	0,25965	0,2597	0,30515	126,82			
7	9½	0,1623	0,16235	0,16229	0,19080	126,89	126,903		
8	22	0,30095	0,30115	0,300988	0,35411	126,98			
9	11	0,2632	0,2683	0,26819	0,31528	126,88			
10	"	0,25885	0,2588	0,25877	0,30425	126,90			
11	16	0,2444	0,24415	0,24422	0,28703	126,85	126,92		
12	9	0,20835	0,2085	0,20838	0,24516	126,92			
13	16	0,25055	0,2505	0,25047	0,29445	126,88	126,881		
14	"	0,2028	0,2026	0,20266	0,23826	126,89			
15	9	0,18315	0,18325	0,18316	0,21533	126,89			
16	24	0,37285	0,37285	0,37278	0,43809	126,84			
17	20	0,28225	0,2823	0,28221	0,33207	126,90			
18	22	0,2584	0,2582	0,2582	0,30356	126,89	126,890		
19	36	0,3397	0,3397	0,33963	0,39923	126,88			
20	"	0,3349	0,3346	0,33461	0,39345	126,91			
21	"	0,3362	0,33595	0,3360	0,39502	126,89			
22	34	0,3704	0,37025	0,37025	0,43526	126,88	126,890		
23	31	0,3084	0,3084	0,30824	0,36233	126,87			
24	36	0,36395	0,3640	0,36390	0,42789	126,91			

Discussione dei risultati ottenuti.

Dalla tabella riportata nella pagina precedente si deduce come media aritmetica delle determinazioni il numero 126,89 (0 = 16) come peso atomico dell'Iodio.

Nel fare tale media io ho creduto più opportuno sommare i singoli valori dei pesi atomici ottenuti e dividere il numero finale per il numero delle esperienze, anzichè sommare le quantità di Ag e di I trovate in ogni singola esperienza e stabilire il rapporto fra le somme ottenute. A quest'ultimo si-

stema si attennero Lothar Meyer e il Seubert ⁽¹⁾ nei loro calcoli ritenendolo più sicuro del primo, poichè le determinazioni eseguite con maggior quantità di materia e quindi presumibilmente più esatte vengono ad avere una preponderanza nel calcolo. Ma il Clarke ⁽²⁾ non trova del tutto giustificato quest'ultimo metodo di calcolo, perchè gli errori probabili dovuti alle pesate diminuiscono è vero proporzionalmente con l'aumentare della sostanza, ma sono in realtà piccolissimi con gli apparecchi moderni, mentre assai maggiori sono quelli dovuti a cause diverse; perchè p. es. anche le minime tracce di impurezze contenute nelle sostanze impiegate vengono ad aumentare in tal caso la portata della loro influenza. La media ordinaria quindi di una serie di osservazioni, con la sua misura di concordanza, cioè l'errore probabile, val meglio ⁽³⁾ del numero ottenuto calcolando come il Lothar Meyer e il Seubert.

Il tentativo però di potere con questo metodo arrivare ad un peso atomico dell'Iodio superiore a quello del Tellurio è dunque completamente fallito, ed un'altra prova è quindi venuta ad avvalorare la grave obbiezione che con tale elemento viene fatta alla classificazione del Mendeleeff. Non solo, ma anzi il risultato delle mie esperienze mi condurrebbe a ridurre di circa $\frac{1}{10}$ di unità il valore trovato dagli ultimi sperimentatori (126,98), per avvicinarmi invece ancora una volta al numero dedotto dalle esperienze classiche dello Stas. Quantunque non si possa escludere in modo assoluto che qualche errore si sia fatto strada ad onta delle delicate precauzioni prese, nei valori ottenuti dallo Stas, sembra però assai probabile che questo errore sia di grande entità quando si rifletta alla straordinaria abilità e pertinacia dell'esperimentatore, e alle numerose e severe verifiche a cui un tal valore era stato sottoposto prima che gli ultimi sperimentatori, il Ladenburg, lo Scott ed il Baxter arrivassero in seguito alle loro determinazioni all' $I = 126,98$.

Inoltre il fatto che tali scienziati hanno dovuto riferirsi nel loro calcolo, come fece lo Stas, oltre che al peso atomico dell'Ag, a quello del cloro e del bromo, non rende improbabile che un piccolo errore da cui possono essere affetti i pesi atomici di tali elementi, determini un errore poi sul peso atomico dell'Iodio da quelli dedotti. D'altra parte uno studio accurato dei processi adottati da tali autori (non ostante la straordinaria difficoltà che presentano tutte le numerose operazioni di purificazione, lavaggio, filtrazione, essiccamento), non lascerebbe adito ad alcun dubbio che le precauzioni prese siano anche in questo caso tali da ritenere certo il loro risultato, e quindi che il numero dello Stas sia alquanto inferiore al vero; e ad avvalorare questa ipotesi più probabile concorre anche il fatto che le ultime determinazioni del

⁽¹⁾ *Die Atomgewichte der Elemente*, pag. 4.

⁽²⁾ *A recalculation of the atomic weights*, pag. 5.

⁽³⁾ Piccini, *Determinazione dei pesi atomici*. Enciclopèdia chim., vol. I, pag. 317.

peso atomico del cloro, fatte dai signori Richard e Wells (¹) conducono a modificare il numero 35,45 ammesso fin qui, nel numero 35,473.

Ma d'altra parte non può sembrare non sintomatico il fatto che il Ladenburg mentre nella trasformazione dell'ioduro di argento in cloruro mediante il cloro gassoso ottiene $I = 126,96$, colla sintesi dell'ioduro di argento ottenga invece $I = 126,86$, numero analogo a quello ottenuto dal Marignac e Stas collo stesso metodo, numero infine che si avvicina di più a quello da me ottenuto 126,89. E mi pare che questo sia il procedimento analitico che meglio si presta ad essere messo in confronto col metodo elettrolitico da me impiegato, perchè anche nel mio caso il rapporto si fa semplicemente fra argento e Iodio.

Comunque sia, io non posso e non voglio escludere che delle piccole cause d'errore non possano avere influito sui miei risultati, e che il mio valore possa essere alquanto inferiore al vero. Non è improbabile infatti che io possa non avere avvertito un piccolissimo svolgimento di gas all'anodo, quantunque le precauzioni prese siano sufficienti per escluderlo, non è improbabile inoltre che la formazione d'una traccia minima di ipoiodito e di iodato possa aver determinato una piccola causa d'errore, quantunque le ricerche analitiche di tali sostanze eseguite ogni volta nella soluzione anodica, ne abbiano sempre esclusa la presenza.

Non è improbabile infine che l'I si separi in minima parte anche allo stato di ione polivalente, ciò che del resto sembra poco verosimile.

Io propenderei quindi a ritenere dai risultati delle mie esperienze, come alquanto elevato il peso atomico dell'Iodio dedotto dai signori Ladenburg, Scott e Baxter, ed affermo d'altra parte con certezza che il peso atomico dell'Iodio non può essere inferiore a 126,89. In quanto che le eventuali piccole cause d'errore sarebbero nel mio caso sempre d'ordine sottrattivo, e quindi il valore 126,89 è il valore minimo che si deve adottare. Può darsi che ulteriori ricerche confermino questo mio modo di vedere. Del resto m'interessa far rilevare come i valori ottenuti con questo metodo concordino soddisfacentemente fra loro, in modo da permettere con esso la determinazione del peso atomico di un elemento, qualora naturalmente si possa escludere ogni causa d'errore.

Che se vogliamo spingerci poi anche nel campo delle applicazioni, mi pare che il piccolo apparecchio ideato per queste esperienze, di semplice e facile costruzione, potrebbe venire utilmente impiegato come voltmetro a titolazione di Iodio, per piccole e grandi intensità di corrente.

Riassumendo, le conclusioni che si possono trarre dal presente lavoro sono le seguenti:

1) Il peso atomico dell'Iodio determinato in base alla legge di Faraday sarebbe $= 126,89$ ($0 = 16$).

(¹) Richard e Wells, Publication of the Carnegie Institution, n° 28, (1905).

2) L'Iodio nelle soluzioni di ioduri si comporta sempre come ione monovalente.

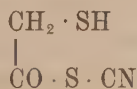
3) L'apparecchio impiegato in queste determinazioni può venire adottato come voltmetro a titolazione di Iodio fino a tanto che non si abbia svolgimento di ossigeno. Ad un equivalente di Iodio (126,89) corrispondono 96537 Coulomb.

Chimica. — *Eterificazione del γ -piridone con diazoidrocarburi grassi*. Nota di A. PERATONER ed E. AZZARELLO, presentata dal Socio E. PATERNO.

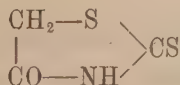
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico colle aldeidi*. Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Nencki nel 1877 ⁽¹⁾ facendo reagire insieme acido monocloracetico e solfocianato ammonico ottenne un composto, che chiamò *acido rodaninico*, della formula $C_3H_3S_2NO$ al quale, specialmente in base alla sua decomposizione, per azione degli alcali, in acido solfocianico e acido tioglicolico ⁽²⁾ assegnò la formula strutturale



Studi ulteriori di Liebermann e Lange ⁽³⁾ attribuirono a questa sostanza, per la sua analogia colle tioidantoine e coi tiouretani, la formula



formula che fu poi dimostrata definitivamente dalle tre eleganti sintesi che Miolati ⁽⁴⁾ fece di questo composto.

Nel corso delle sue ricerche su questa sostanza per stabilirne la costituzione, prima che essa fosse dimostrata da Miolati, Nencki notò che l'acido

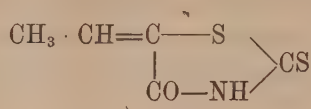
(1) Nencki. J. für prak. Ch. (2) 16, 1.

(2) Nencki, B. 17, 2279.

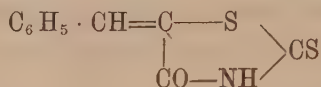
(3) Liebermann e Lange, B. 12, 1594.

(4) Miolati, A. 262, 82.

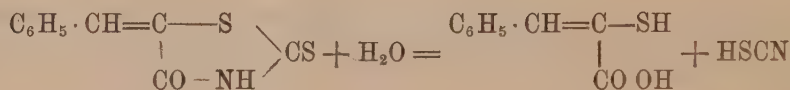
rodaninico dà prodotti di condensazione colle aldeidi. Di questi prodotti fu studiato da Nencki soltanto l'acido etilidenrodaninico, ottenuto dall'aldeidamoniaca



e l'acido benzilidenrodaninico, ottenuto dall'aldeide benzoica



Bondzynsky (¹) dall'acido benzilidenrodaninico, per riscaldamento a b. m. con soluzione di idrato di bario, ottenne l'acido solfidrilcinnamico che si forma secondo la reazione:



Fu dapprima mio pensiero di studiare questa decomposizione in altri simili prodotti di condensazione e tentar di passare dall'acido solfidrilcinnamico all'acido cinnamico corrispondente. Questa reazione mi dava la speranza, partendomi da varie aldeidi aromatiche, di ottenere con un metodo generale di preparazione i corrispondenti acidi cinnamici. Fra le altre avrei potuto così fare nuove sintesi della cumarina (dall'aldeide salicilica), dell'umbelliferone (dall'aldeide resorcilica), dell'acido caffeico (dall'aldeide protocatechica), dell'acido ferulico (dalla vaniglina), dell'acido esperetinico (dall'isovaniglina) ecc. ecc.

Ho già cominciato a fare ricerche su questo argomento, ed ho ottenuto per ora risultati soddisfacenti sui quali mi riservo di far presto una comunicazione.

Prima però di andare avanti, ho creduto opportuno studiare sistematicamente questi prodotti di condensazione che l'acido rodaninico fa colle aldeidi: e a tale scopo ho cominciato a preparare i prodotti di condensazione dell'acido rodaninico con diverse aldeidi aromatiche, usando come mezzo condensante l'acido solforico concentrato e l'acido cloridrico concentrato.

Tutti i prodotti di condensazione che ho preparati, come l'acido benzilidenrodaninico di Nencki, hanno proprietà acide. Aggiungendo soluzione alcoolica di acetato di piombo alle loro soluzioni alcooliche, si precipitano i rispettivi sali di piombo giallognoli o giallo rossastri. Versando soluzione

(¹) Bondzynsky, M. 8, 349.

di nitrato d'argento ammoniacale nelle loro soluzioni alcooliche, si precipitano i rispettivi sali di argento gialli o rossastri, che divengono più scuri alla luce.

Tutti i prodotti che ho ottenuti e che descrivo nella Nota presente, si sciolgono facilmente nelle soluzioni, anche diluite, di soda. Però le soluzioni gialle o rosse dopo un certo tempo, lasciandole a sè, e più rapidamente con un blando riscaldamento, perdono il colore primitivo, indizio certo di alterazione che il prodotto ha subito per opera dell'alcali. La medesima alterazione si ha più facilmente ancora, usando una soluzione di soda concentrata.

Alcuni di questi prodotti che io descrivo erano già stati ottenuti ed io non ho fatto altro che ripeterne la preparazione, per imparare meglio a conoscerli prima di proseguire nello studio sistematico della loro decomposizione per opera della barite.

Nencki ⁽¹⁾ aveva già avvertito che anche l'aldeide salicilica e l'aldeide p.ossibenzoica danno composti di condensazione coll'acido rodaninico, ma non li descrisse affatto e non ne riportò neppure il punto di fusione. Bondzynsky ⁽²⁾ in seguito preparò i prodotti di condensazione colle aldeidi orto- e para-nitro-benzoica. Infine Zipser ⁽³⁾ e Andreasch e Zipser ⁽⁴⁾ prepararono quelli coll'aldeide salicilica, l'aldeide anisica, l'aldeide cinnamica e il piperonalio. Dapprima mi sembrò inutile fare uno studio particolareggiato dei composti già ottenuti da Zipser e Andreasch; ma, avendo io ripreparato il prodotto di condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide salicilica ed avendo trovato che il suo punto di fusione costante è 218°-219°, cioè molto più alto di quello che riferisce Zipser, volli riprepararli tutti, usando come mezzo condensante l'acido solforico o l'acido cloridrico, e per giunta sottoporli all'analisi per accertarmi della composizione dei composti ottenuti da me: e le analisi delle mie sostanze mi hanno dato numeri pienamente concordanti.

Il prodotto di condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide anisica, che io ho ripreparato usando come condensante l'acido solforico, come quello di Andreasch e Zipser, si fonde decomponendosi fra 230° e 242°. Il prodotto che io ho ottenuto per condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide cinnamica si fonde costantemente a 220°-221° decomponendosi, mentre Zipser per il suo prodotto riporta il punto di fusione 211°; il prodotto di condensazione col piperonalio che, secondo Andreasch e Zipser, comincia a 245° a decomporsi senza fondere, a 255° è ancora giallo e perfettamente inalterato: soltanto a 256°-258° si decompone. Io credo quindi che i prodotti preparati da Zipser e Andreasch non siano stati sufficiente-

(1) Nencki, loc. cit.

(2) Bondzynsky, loc. cit.

(3) Andreasch e Zipser, M. 24, 499.

(4) Zipser, M. 23, 958.

mente puri: e questo si spiega pensando che essi hanno usato come condensante la soda e che la soda appunto scompone abbastanza facilmente tutti questi prodotti di condensazione, come ho detto più avanti.

Colle aldeidi grasse e coi chetoni, sia grassi che aromatici, ho fatto per ora soltanto qualche assaggio, usando come condensante l'acido solforico o l'acido cloridrico. Dai tentativi che ho fatto, però, mi risulta che coll'acido rodaninico non si condensa nessuno dei seguenti composti: aldeide propionica, aldeide butirrica, aldeide isovalerianica, aldeide enantica, gliossale, cloralio, acetone, metil-nonilchetone, etere acetacetico, acetofenone e benzile. Ho fatto anche qualche tentativo usando come condensante la soda, ed ho osservato che l'acido rodaninico dà col cloralio come anche col bromalio e col butil-cloralio, in presenza di soda, intense colorazioni rosse, intorno alla natura delle quali non ho fatto alcuna speciale ricerca, perchè avendo Andreasch e Zipser ⁽¹⁾ ottenuto nel 1904 simili colorazioni coll'acido ν -metil- e coll'acido ν -etil-rodaninico, è probabile che abbiano già cominciato ricerche in questo senso e non voglio invadere il loro campo di studio. Io mi propongo di fare ulteriori tentativi per trovare le condizioni in cui anche le aldeidi grasse e i chetoni si possano condensare coll'acido rodaninico.

Tutti i prodotti di condensazione che ho preparati da acido rodaninico e aldeidi aromatiche hanno notevoli proprietà coloranti: le loro soluzioni tingono la lana e la seta in un bel color giallo. Ma la poca stabilità delle colorazioni ottenute impedisce che queste sostanze possano trovare un'applicazione pratica.

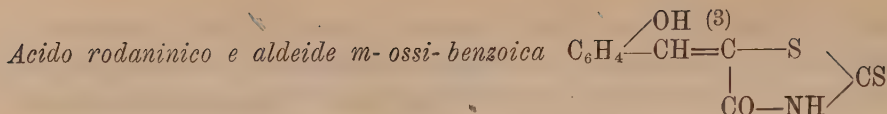
METODO DI PREPARAZIONE.

I prodotti che descrivo nella Nota presente li ho tutti ottenuti con due metodi generali di preparazione, che per brevità preferisco descriver qui piuttosto che ripeterli volta per volta nella descrizione dei composti ottenuti.

Il primo consiste nel disciogliere 1 p. di acido rodaninico insieme ad una quantità di aldeide poco superiore alle quantità molecolari, in 5-10 p. di alcool e aggiungere a questa soluzione, scaldata a b. m., 3 p. di acido solforico concentrato del commercio, continuando poi il riscaldamento per mezz'ora o un'ora. Il secondo invece consiste nell'aggiungere 5-10 p. di acido cloridrico ($d=1,19$) ad una soluzione di 1 p. di acido rodaninico e una quantità di aldeide un po' maggiore del calcolato in 5-10 p. di alcool, e scaldare per mezz'ora o un'ora a b. m.

I prodotti di condensazione si depositano generalmente subito dopo l'aggiunta dell'acido solforico o dell'acido cloridrico: quelli che sono più facilmente solubili nell'alcool si depositano per raffreddamento del liquido: aggiungendo, invece, acqua al prodotto della reazione caldo si può provocare

(¹) Andreasch e Zipser, M. 25, 159.

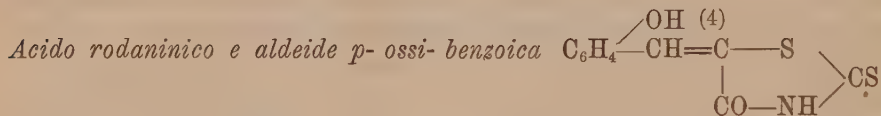


Cristallizzai più volte nell'alcool diluito il prodotto greggio della reazione, finchè potei ottenerlo in aghetti col punto di fusione costante 244°-245°.

Seccato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}_2$
C %	50,46	50,63
H %	3,14	2,96
N %	5,95	5,90

Quest'*acido m-ossi-benzilidenrodaninico* si distingue dagli altri per il suo colore giallo verdastro. Si scioglie facilmente nell'alcool, acido acetico, etere acetico, acetone, poco nel benzolo e nel cloroformio; non si scioglie nella ligroina.



Il prodotto greggio ottenuto lo feci cristallizzare più volte nell'alcool acquoso caldo, da cui per raffreddamento si deposita in aghetti giallo rossastri che a 260° cominciano a decomorsi fondendosi.

Seccato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}_2$
C %	50,77	50,63
H %	3,19	2,96
N %	6,01	5,90

Quest'*acido p-ossi-benzilidenrodaninico* si scioglie facilmente nell'alcool etilico, alcool amilico, acido acetico, etere acetico, etere, acetone, un po' meno nel benzolo e nel cloroformio; è insolubile nella ligroina.

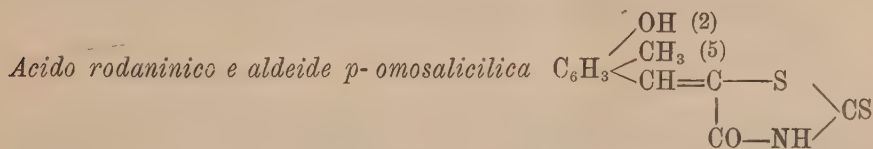


Il prodotto greggio ottenuto per condensazione dell'acido rodaninico col-l'aldeide anisica in presenza di acido solforico concentrato, lo feci cristallizzare più volte nell'acido acetico caldo: giunsi così ad ottenerlo in aghetti gialli

che si fondono con decomposizione fra 230° e 242°, come riferiscono Andreasch e Zipser (1).

Non ho perciò creduto necessario analizzarlo.

Quest'acido *p*-metossi-benzilidenrodaninico è solubile nell'alcool, acido acetico, etere acetico, etere, acetone, poco nel benzolo e nel cloroformio, insolubile nella ligroina.

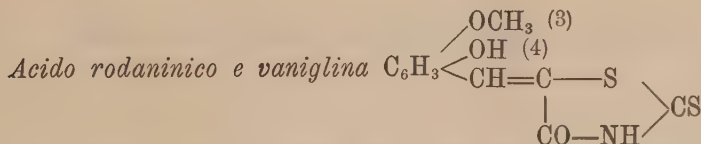


Il prodotto greggio ottenuto per condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide *p*-omosalicilica (che preparai dal *p*-cresolo secondo le indicazioni di Tiemann e Schotten (2)), lo feci cristallizzare nell'alcool diluito finchè raggiunse il punto di fusione costante 217°-218° decomponendosi.

Seccato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}_2$
C %	52,36	52,58
H %	3,76	3,59
N %	5,62	5,58

Questo composto (*Acido 2-ossi- 5-metil- benzilidenrodaninico*) si deposita dall'alcool diluito in aghetti del colore del litargirio, facilmente solubili nell'alcool etilico, acido acetico, etere acetico, etere, acetone, discretamente nel benzolo e nel cloroformio, insolubili nella ligroina.



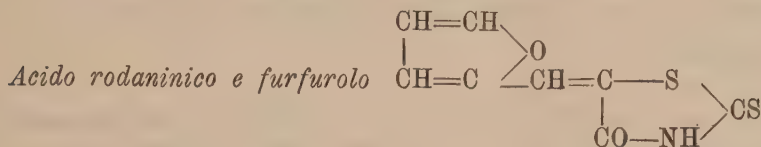
Dalla vaniglina coi soliti processi di preparazione ottenni un composto che feci cristallizzare nell'acido acetico caldo, finchè giunsi ad averlo in aghetti di un colore giallo citrino col punto di fusione costante 227°-230°. Seccato alla stufa, dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}_2$
C %	49,14	49,43
H %	3,50	3,37
N %	5,30	5,24

(1) Andreasch e Zipser veramente riportano 130°-142°; ma, essendo così evidente la coincidenza, credo che si tratti di un errore di stampa.

(2) Tiemann e Schotten, B. 11, 773.

Per azione del bromo, in soluzione cloroformica, dà un composto bianco giallastro fusibile con decomposizione a circa 160°, su cui non ho creduto utile rivolgere in modo speciale l'attenzione.



Aggiungendo acido solforico o acido cloridrico alla soluzione alcoolica di acido rodaninico e furfurolo, ottenevo sempre una sostanza nera amorfa e non l'atteso prodotto di condensazione. Ma però l'ho potuto preparare usando come condensante una soluzione concentrata di soda. Ad una soluzione di gr. 6 di acido rodaninico e gr. 5 di furfurolo in cm³ 50 di alcool aggiunti un cm³ di soluzione di soda al 40 %. Il liquido si riscaldò spontaneamente fino all'ebullizione e dopo qualche minuto si depositò una sostanza gialla rossastra. Per non lasciare troppo a lungo il prodotto di condensazione formatosi, in contatto con la soda che lo decompone, aggiunti allora acido cloridrico fino a leggera reazione acida; frattanto la sostanza depositatasi, dapprima giallo rossastra, assunse un colore giallo chiaro. Il prodotto greggio così ottenuto fu fatto cristallizzare più volte nell'alcool caldo, da cui si deposita per raffreddamento in aghi di un colore giallo volgente all'aranciato. Comincia a 220° a fondersi decomponendosi e a 230° è fuso completamente in un liquido nero.

Seccato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per C ₈ H ₆ O ₂ NS ₂
C %	45,43	45,49
H %	2,53	2,37
N %	6,75	6,65

Questo prodotto di condensazione si scioglie facilmente nell'alcool, acido acetico, acetone, etere, cloroformio, poco nel benzolo: è insolubile nella ligroina.

Sono già a buon punto con lo studio di altri simili prodotti di condensazione. Dovendo lasciare ora il Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena, dove ho eseguito le ricerche descritte in questa Nota, ho creduto bene rendere noto quanto ho fatto fino ad ora: la descrizione dei nuovi prodotti di condensazione che sto studiando, sarà argomento di una prossima comunicazione.

Chimica. — *Su una nuova reazione colorata della colesterina* ⁽¹⁾. Nota del dott. D. OTTOLENGHI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Alle molte reazioni qualitative della colesterina che già possediamo, Neuberg e Rauchwerger ⁽²⁾ ne hanno recentemente aggiunta una, la quale, se non è estremamente sensibile, ha però, secondo questi A. A., di fronte a tutte le altre, il pregio di valere a distinguere le colesterine dalle fitosterine.

Tale reazione si pratica nel modo seguente: in cm.³ 1,5 di una soluzione di colesterina nell'alcool assoluto si scioglie un piccolissimo frammento di ramnosio oppure si versano 1-2 gocce di soluzione di δ -metil furfurolo; si aggiunge in seguito l'egual volume di H₂SO₄ concentrato, e allora si vede formarsi nel piano di separazione dei due liquidi un anello colorato in rosso lampone. Agitando poi questi stessi liquidi, sotto una corrente d'acqua — in modo da impedire il loro soverchio riscaldamento —, la miscela che ne risulta assume tutta un bel colore lampone, e, esaminata allo spettroscopio, presenta una banda caratteristica d'assorbimento, che, da un lato, incomincia poco prima della linea E e, dall'altro lato, coincide con la linea b. La reazione è ancora ben manifesta quando si usi una soluzione di gr. 0,002 di colesterina per cm.³ 6 di alcool assoluto (= 0,033 %): ad una concentrazione metà della precedente, la colorazione che si ottiene è l'aranciato, ma essa passa al rosso lampone, per l'aggiunta di alcuni cm.³ d'alcool assoluto.

La reazione non è esclusiva della colesterina, perchè è data anche dagli acidi biliari liberi, dalla canfora, dal borneolo, dal mentolo e da altre sostanze, ma, ciò che più importa qui, riesce negativa con la fitosterina. Questa con metilfurfurolo e H₂SO₄ dà solo colorazione gialla che, per aggiunta di alcool assoluto, vira leggermente al rosa, e, allo spettroscopio, presenta una stria incostante nel giallo-verde.

Un comportamento così differente della fitosterina dalla colesterina avrebbe, oltre ad interesse teorico, anche notevole importanza pratica, per esempio, per il riconoscimento dei grassi animali mescolati ai vegetali, il quale, grazie alla reazione di Neuberg e Rauchwerger, diverrebbe assai semplice e spedito, tanto più che questa reazione si ottiene ugualmente netta anche quando venga praticata su colesterina non interamente depurata.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore d'Agricoltura in Milano.

⁽²⁾ Carl Neuberg und Dora Rauchwerger, *Ueber eine neue Reaction auf Cholesterin* (Sonder Abdruck aus: Salkowski, Festschrift).

Gli A. A. però, sebbene accennino alla possibilità di tale applicazioni pratiche, non hanno istituito le loro ricerche in proposito che su una sola fitosterina, di cui non dicono l'origine: onde a me parve opportuno di prendere in esame, da questo punto di vista, parecchie colesterine e fitosterine a un tempo, sia per vedere se effettivamente fra colesterina e fitosterina vi siano sempre le differenze riscontrate da loro, e sia per ricercare se, eventualmente, non vi fosse qualche variazione di comportamento fra fitosterine di diversa origine.

Grazie alla squisita cortesia del prof. Menozzi, il quale possiede numerosi campioni di tali sostanze, ho potuto sperimentare sulla colesterina dell'uovo (che, secondo i suoi studi, è identica a quella del latte e della bile) e sulla colesterina dell'olio che si può estrarre dalle crisalidi del baco da seta, e poi sulle fitosterine dell'olio di pomidori, di noci, dei semi di popone, del maiz. Dal canto mio, mi sono preparata per questo scopo un po' di fitosterina dell'olio d'oliva, ed ho anche assoggettato alle stesse prove l'ergosterina, che avevo isolato dal grasso della segale cornuta per altri studi.

Affine di avere risultati ben paragonabili fra loro e quindi più sicuri, ho allestito con ciascuna di tali sostanze soluzioni di egual concentrazione in alcool assoluto, usando poi la stessa quantità e di queste soluzioni e di H_2SO_4 ; e, a parte alcune ricerche preliminari, invece che del ramnosio, del quale difficilmente avrei potuto adoperare in ogni prova la stessa dose — poichè, come già si disse, ne occorre appena una traccia —, mi sono valso di una soluzione di metilfurfurolo, ottenuta, secondo le indicazioni di Neuberg e Rauchwerger, distillando 5 gr. di ramnosio puro cristallizzato sciolto in 20 cm³ d'acqua e addizionato di 5 cm³ di H_2SO_4 , aggiungendo mano mano acqua fino a raccogliere in tutto 250 cm³ di distillato.

Ogni reazione fu fatta con cm³ 1,5 — quantità raccomandata dai citati A. A. — di soluzione di colesterina o di fitosterina nelle tre concentrazioni: 0,004 — 0,002 — 0,001 per cm³ 6 di alcool assoluto, con 2 gocce della soluzione di metilfurfurolo e con cm³ 1,5 di H_2SO_4 . Per l'esame spettroscopico usai scatolette di vetro di ugual capacità e spessore, dopo aver fissato la posizione della scala e il valore delle sue divisioni con le strie d'assorbimento del Na e del Li. In quanto si dirà in seguito, i valori letti sulla scala si riferiscono ad una scala avente i seguenti punti fissi: Li = 32, Na = 50 e quindi E = 71, b = 75,25.

Orbene, le numerose prove fatte, e non solo nei modi indicati finora, ma anche variando maggiormente la quantità di colesterina e usando il ramnosio in luogo del metilfurfurolo, hanno dato tutte risultati perfettamente concordanti, onde basterà riportare nella tabella seguente, come esempio, uno degli esperimenti fatti. Ad essa occorre aggiungere solo: 1°, che anche la fitosterina dell'olio di oliva — sia pura, sia greggia — e l'ergosterina reagiscono esattamente nel modo dichiarato come tipico della colesterina da

Neuberg e Rauchwerger; 2°, che, per concentrazioni non inferiori al 0,004 di colesterina o di fitosterina per 6 di alcool assoluto, si osserva talora allo spettroscopio una seconda banda d'assorbimento che va dal 47 al 53 circa; 3°, che la colorazione tipica rosso lampone nelle prove in cui, dopo agitazione, furono aggiunti 2-3 cm³ d'alcool assoluto, passa abbastanza rapidamente al rosso magenta e poi al paonazzo cupo, e che questa stessa variazione di tinta, ma in un tempo più lungo (circa 24 ore) si osserva anche nelle prove non diluite, soprattutto per le soluzioni di colesterina o di fitosterina al 0,004:6.

Pertanto, se dall'esame della tabella, che, ripeto, può valere come esempio tipico di tutte le esperienze che praticai, risulta qualche diversità di comportamento fra le sostanze studiate, da essa però e da quanto sono venuto dicendo appare evidente pure che tale diversità consiste solo nell'essere la reazione più o meno spiccata, ma non è mai di tal natura da condurci ad ammettere, come vorrebbero Neuberg e Rauchwerger, una differenza sostanziale nel modo di reagire delle colesterine e delle fitosterine (almeno nei casi esaminati da me) col metilfurfurolo e l'H₂SO₄. Anzi, le diversità osservate sono tanto poco profonde che, non solo non pare possibile fondare su di esse un saggio qualitativo differenziale fra colesterine e fitosterine, ma anche non può escludersi il dubbio che, tolte di mezzo tutte le cause d'errore che possono aversi adoperando, come nel caso presente, soluzioni molto diluite, che cioè in condizioni perfettamente identiche d'esperimento, si sarebbero avuti risultati assolutamente identici dalle colesterine e dalle fitosterine.

Concentrazione: 0,004:6.

Colesterina o fitosterina di	Piano di separazione dei due liquidi	Miscela dopo agitazione	Spettroscopia (estensione della banda d'assorbimento)
Ovo	rosso lampone	rosso lampone	da 57.9 a 86
Crisalidi . .	"	"	" 57.9 a 86
Pomodoro . .	"	"	" 57.9 a 86
Noci	"	"	" 57.9 a 86
Popone . . .	"	"	" 57.9 a 86
Maiz	"	"	" 60.8 a 73.7

Concentrazione: 0,002:6.

Colesterina o fitosterina di	Piano di separazione dei due liquidi	Miscela dopo agitazione (1)	Miscela dopo agitazione e aggiunta successiva di cm ³ 3 di alc. assoluto	Spettroscopia (estensione della banda d'assorbimento)
Ovo	rosso lampone	giallo roseo	rosso lampone	da 62.2 a 75.2
Crisalidi. . .	"	"	"	" 62.2 a 75.2
Pomodoro . .	"	rosso lampone	"	" 62.2 a 75.2
Noci	"	giallo ranciato	"	" 62.2 a 75.2
Popone . . .	"	rosso lampone pall.	"	" 62.2 a 75.2 (*)
Maiz	rosso lamp. pall.	giallo roseo	rosso lampone pall.	" 62.2 a 75.2 (2)

Concentrazione: 0,001:6.

Colesterina o fitosterina di	Piano di separazione dei due liquidi	Miscela dopo agitazione (1)	Miscela dopo agitazione e aggiunta successiva di cm ³ 3 di alc. assoluto	Spettroscopia (estensione della banda d'assorbimento)
Ovo	rosso lampone	giallo paglierino	rosso lampone	da 68 a 75.2
Crisalidi. . .	"	giallo ranciato	"	" 68 a 75.2
Pomodoro . .	"	giallo roseo	"	" 68 a 75.2
Noci	"	giallo paglierino	rosso lampone pall.	" 68 a 75.2 (2)
Popone . . .	"	giallo roseo	"	" 68 a 75.2 (2)
Maiz	giallo roseo	giallo paglier. pall.	"	" 68 a 75.2 (3)

N. B. — La spettroscopia si riferisce sempre alle prove non diluite con alcool, eccetto che per la concentrazione 0,004:6. In questo caso, non avendo a disposizione scatolette di vetro che permettessero di esaminare i liquidi sotto uno strato di spessore inferiore ai mm 5, bisognò diluire le miscele con l'egual volume di alcool assoluto, per non avere l'assorbimento diffuso di quasi tutto lo spettro.

(1) Appena s'incominciano ad agitare i due liquidi, si ha veramente colorazione rosso lampone, più o meno intensa; ma essa, specialmente per la concentrazione 0,001:6, cede quasi subito il posto all'altro colore che è stato segnato nella tabella. Questo, alla sua volta, suole permanere solo poche ore e poi virare definitivamente al rosso lampone.

(2) Per vedere la banda d'assorbimento bisogna usare uno strato di liquido di spessore quasi doppio di quello sufficiente per gli altri campioni della stessa serie.

(3) Solo aumentando notevolmente lo spessore dello strato di liquido, si riesce ad avere la banda caratteristica d'assorbimento, sebbene debolissima.

Chimica agraria. — *Sulla spontanea formazione della diciandiamide nei prodotti concimanti contenenti cianamide calcica.*
Nota del dott. R. PEROTTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Fino dall'anno 1903 mi si presentò l'occasione d'iniziare alcune ricerche su un nuovo concime azotato contenente come principio attivo la calciocianamide, conosciuto sotto il nome di « Kalkstickstoff » e che il prof. G. Cuboni poté procurarmi, per mezzo del R. Enotecnico italiano di Berlino, direttamente dalla « Cyanid-Gesellschaft ».

Il campione gentilmente inviatomi era alquanto abbondante, così che con esso potei lavorare per oltre due anni pur rimanendome al presente una certa quantità. Fu appunto durante questo tempo, in cui a più riprese dovetti servirmi di esso, ch'ebbi agio di notare alcuni fatti per i quali mi si dimostrò che il prodotto, quale è posto in commercio, va soggetto a notevoli mutamenti della propria composizione, di alcuni dei quali non subito potei rendermi ragione.

Lasciando da parte la perdita di ammoniaca cui dà luogo il concime e che già feci notare, specialmente se esso non è conservato in ambiente secco, debbo ora limitarmi a segnalare un'alterazione cui il medesimo va incontro relativamente al contenuto in cianamide calcica, e che deve ritenersi di una molto maggiore importanza poichè, mentre alla perdita di ammoniaca è sempre possibile ovviare senza risentire temibili conseguenze, non può dirsi quali queste possano riuscire quando cambia il titolo in cianamide calcica del prodotto per il fatto della spontanea trasformazione di essa in diciandiamide come nella presente Nota vengo a dimostrare.

È noto come tenessi dietro al contenuto in calciocianamide del prodotto ed alle variazioni ch'essapotesse subire dosando con un nuovo metodo la calciocianamide stessa, precipitandola dalle soluzioni acquose con nitrato di argento centinormale in presenza di piccole quantità di ammoniaca ⁽¹⁾. Anzi, colgo la presente occasione per dire che in seguito ad ulteriori numerose determinazioni eseguite, debbo dichiararmi perfettamente soddisfatto del metodo stesso che ho trovato capace di fornirmi le migliori approssimazioni desiderabili.

Pienamente compreso quindi della sicurezza del processo analitico, potei ben presto assodare la circostanza che nel campione del concime il quale

(1) R. Perotti, *Dosaggio della cianamide ed applicazioni*. Gazz. chim. ital., t. XXXV, p. II, 1905.

formava oggetto del mio studio, con il progredire del tempo, andava continuamente scemando il titolo in CN_2Ca .

Infatti una serie di determinazioni eseguite in diverse epoche degli anni 1904 e 1905 su di esso, mi portò a dei risultati sui quali non poteva cadere dubbio e che qui appresso riassumo:

Per cento:

marzo	1904	CN_2Ca	=	14,60
maggio	"	"	=	13,30
ottobre	"	"	=	9,35
"	1905	"	=	{ 0,87 0,80

Per essi si scorge quale diminuzione subisse la calciocianamide, la quale al presente non costituisce che una parte minima del peso dell'intero concime ed appena il 5,8 % della calciocianamide contenuta nel campione al principio delle ricerche.

Stabilito un tale fatto, per fare un primo passo verso la spiegazione di esso, tentai determinare se questa scomparsa della calciocianamide s'accordasse con una qualche perdita dell'azoto contenuto nel concime; ma eseguito il dosaggio dell'azoto totale di esso, col metodo Kjeldhal, ottenni:

Per cento:

$$\text{N} = \begin{cases} 12,63 \\ 12,20 \end{cases}$$

mentre originariamente il campione ne conteneva il 15,80 %; cosicchè, pur constatando una perdita di circa il 3,30 % di azoto, questa non poteva in alcun modo spiegarmi la notevole diminuzione della calciocianamide in parola.

Conclusi che dessa dovesse trasformarsi in altri composti.

E per intraprendere sistematicamente le ricerche atte a portarmi alla conoscenza di questi composti, incominciai dal preparare l'estratto alcoolico del concime, dal determinare la percentuale e dal fare con esso alcuni primi saggi.

In un palloncino tarato da gr. 250 pesai gr. 2,5 del mio campione di « Kalkstickstoff » e versai su di esso dell'alcool ad 80° fino al volume segnato. Dopo avere accuratamente agitato il tutto, lasciai in riposo il recipiente per 48 ore, trascorse le quali filtrai il liquido procurando di mantenerne costante il volume.

I. Cm^3 25,0 di questa soluzione svaporati a bagnomaria e seccati a 110° C dettero un residuo di gr. 0,0455;

II. Cm^3 50,0 della medesima soluzione svaporati e seccati come sopra, dettero un residuo di gr. 0,0885;

Per cento:

$$\text{estratto} = \begin{cases} 18,20 \\ 17,70 \end{cases}$$

Il residuo cristallizzato di queste e di altre successive svaporazioni, ripreso con acqua distillata, fornì una soluzione che, separata per filtrazione da una piccolissima quantità di sostanze insolubili, con nitrato d'argento in ambiente ammoniacale non dette alcun apprezzabile precipitato, che invece si ottenne con lo stesso reattivo acido per HNO_3 , di color bianco, non alterabile alla luce e solubile in eccesso di NH_3 .

Procedei ad una preparazione in grande della sostanza cristallina segnalata, operando l'estratto alcoolico con 100 gr. del concime in 200 cm^3 di alcool ad 80° : svaporando poi questo e depurando il residuo cristallizzando altre due volte dall'alcool ed infine una terza volta dall'acqua.

Ottenni per tal mezzo una bellissima sostanza unica cristallizzata che non tardai a riconoscere per diciandiamide.

Infatti la sostanza cristallizza dall'acqua e dall'alcool in cui non è molto solubile, in sottili tavole o fogliette trimetriche, riunite in grandi ciuffi cristallini, insolubili in etere.

Brucia completamente.

Fonde a 205°C precisi.

La soluzione acquosa precipita con nitrato di argento in aghi bianchi difficilmente solubili in acqua a freddo e contenente HNO_3 ; più facilmente a caldo.

Volli eseguire alcune determinazioni di azoto su una parte della sostanza nuovamente depurata ed essiccata nel vuoto.

I. Gr. 0,0842 di sostanza dettero cm^3 47,8 di azoto alla temperatura di $15,0^\circ \text{C}$ ed alla pressione di 758 mm.

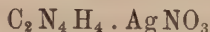
II. Gr. 0,0754 di sostanza dettero cm^3 44,2 di azoto alla temperatura di $19,0^\circ \text{C}$ ed alla pressione di 749 mm.

Per cento:

Trovato		Calcolato per $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_4$
I	II	
$\text{N} = 66,31 \quad 66,39$		66,66

Ma se tali analisi stabiliscono che la sostanza non possa essere cianamide calcica poichè l'azoto calcolato per CN_2Ca sarebbe $= 35,0\%$, lasciano il dubbio che essa possa avere una formola metà di quella calcolata ed essere semplicemente cianamide: CN_2H_2 . Perciò, ad evitare qualsiasi obiezione, ho voluto determinare il peso molecolare del composto valendomi della combinazione ch'esso forma con il nitrato di argento.

Specialmente per i lavori di F. Beilstein e di A. Geuther (¹), si trovò fin da parecchio tempo fa che il composto ottenuto trattando la soluzione acquosa della diciandiamide con nitrato d'argento ha la formola:



ed esso può ottenersi puro con non molta difficoltà. Preparato quindi un tale composto, lavatolo con acqua fredda ripetute volte ed essiccatolo nel vuoto, procedetti alla determinazione in esso dell'argento mediante semplice calcinazione.

I. Gr. 0,2015 della sostanza calcinata in crogiuolo di porcellana dettero a costanza di peso gr. 0,0855 di argento metallico.

II. Gr. 0,1940 della medesima nello stesso modo trattati dettero gr. 0,0820 di argento metallico.

Per cento:

Trovato		Calcolato per $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$
I	II	
Ag = 42,4	42,2	42,5

Per la concordanza di queste cifre, nonchè per la genesi e per i caratteri fisici e chimici, rimane dimostrata la natura del derivato argentario così che, ponendo $\text{Ag} = 108$, la percentuale della sostanza con esso combinata, detratto il peso del gruppo NO_3 , porta ad una cifra di 84 che rappresenta il peso molecolare della diciandiamide.

Quantunque il fatto della spontanea trasformazione della cianamide in diciandiamide fosse già noto, pure la dimostrazione del medesimo fatto verificantesi nel prodotto concimante posto in commercio e contenente calcio-cianamide — con la quale potrebbe forse ottenersi con una certa facilità, poichè alla tendenza della cianamide a polimerizzarsi, s'accoppierebbe la capacità dell'atomo di calcio a distaccarsi e ad idratarsi per azione dell'umidità ambiente — mi pare che debba essere preso in molta considerazione. E ciò non tanto per la circostanza che la conoscenza di esso viene a gettare una maggiore luce sulla composizione chimica e sulle proprietà del concime, il quale viene a presentarsi sempre sotto qualche punto di vista nuovo ed interessante, quanto anche perchè con esso è possibile ottenere la spiegazione di alcuni fatti dei quali finora non si poteva dire la ragione.

Accennerò a tal proposito ad una divergenza sorta tra i risultati degli studi miei e quelli del prof. A. Frank di Charlottenburg, l'illustre preparatore del prodotto artificiale concimante in questione.

(¹) F. Beilstein u. A. Geuther, *Notiz über des Dicyandiamid*, Ann. 123, 241.

Questi, in una visita di cui recentemente onorò il laboratorio ove lavoro, mi fece notare come io avessi altra volta sostenuto che non tutto l'azoto contenuto nel « Kalkstickstoff » si trovasse sotto forma di calciocianamide, ma che solo una terza parte di esso appartenesse a questa combinazione. Deducevo ciò dalle concordanti titolazioni ottenute con nitrato d'argento ammoniacale centinormale sul campione del prodotto che era a mia disposizione e che avevano portato ad un contenuto in CN_2Ca del 14,60 %, mentre quello dell'azoto totale era del 15,80 %. Il Frank d'altra parte, preparando la calciocianamide per mezzo dell'estratto del concime, trovava l'azoto totale sensibilmente concordante con il peso di quella, e sosteneva in conseguenza che l'azoto del prodotto trovavasi esclusivamente sotto forma di cianamide calcica.

Ora, pur ammettendo che il metodo seguito dal Frank non potesse presentare qualche lato debole, dato quanto ho di sopra esposto circa la spontanea trasformazione della calciocianamide in diciandiamide, la quale non dà precipitato con nitrato di argento ammoniacale e che perciò non può venir dosata con il mio metodo come la calciocianamide quando si trova nelle soluzioni acquose, è facile mettere d'accordo i due modi di vedere. Il Frank possedendo campioni di recente fabbricazione, poteva benissimo trovare la quasi totalità dell'azoto sotto forma di CN_2Ca : io che avevo un campione già da parecchio tempo preparato, trovavo che la calciocianamide rappresentava solo una parte dell'azoto totale. Ho, difatti, sufficientemente illustrato come il tenore in calciocianamide del mio campione andasse con una certa rapidità scemando fino a divenire quasi nullo, così che l'azoto residuo nel campione per il 12,5 % viene sensibilmente a corrispondere a quello contenuto nell'estratto alcoolico che, aggirandosi intorno al 18 %, è dato quasi esclusivamente da diciandiamide.

Ma ben altro interesse presenta il fatto della spontanea trasformazione della calciocianamide in diciandiamide, per le conseguenze che possono derivarne in rapporto alla utilizzazione del prodotto nella pratica agricola.

Il concime si trasforma. In esso si produce con una certa facilità diciandiamide; così che molto difficilmente è possibile si dia il caso che in un campione non si trovi in quantità maggiori o minori questo composto. Ora, si deve constatare come in tutti gli studi — che ormai cominciano ad essere veramente numerosi — istituitisi con il « Kalkstickstoff », non si è tenuto affatto conto della diciandiamide e per un pezzo si è seguitato ad attribuire le proprietà fisiche, chimiche, fisiologiche e concimanti del prodotto soltanto alla calciocianamide o ad altri composti più o meno ipotetici quali l'azoturo di calcio. Si rende quindi palese la necessità d'invadere tutto un nuovo campo di ricerche, dalle quali per ora non si può dire che cosa potrà conseguire.

Se alla diciandiamide soltanto, od alla calciocianamide, od in quale mi-

sura all'una ed all'altra si debbano attribuire le proprietà venefiche del « Kalkstickstoff »; se alla prima anzichè alla seconda spetti un maggior valore concimante; quale ufficio la diciandamide — che si forma come primo prodotto dell'azione dell'acqua sulla calciocianamide — compia nei processi di pratica trasformazione del prodotto; quale convenienza od altro possa eventualmente esservi nel favorire industrialmente lo spontaneo processo della trasformazione della calciocianamide in diciandamide, ecc., sono tutti quesiti che io mi sono già proposti, ed ai quali spero di poter dare prossimamente una risposta sperimentale.

Fisiologia. — *Sul riflesso orbicolare delle palpebre nel pesceccane (Scyllium)* ⁽¹⁾. Nota del dott. G. VAN RYNBERK, presentata dal Socio L. LUCIANI.

È noto quanta importanza la clinica neuropatologica attribuisce alle varie modalità del riflesso orbicolare delle palpebre nell'uomo ⁽²⁾. Nel corso d'alcuni esperimenti sulla respirazione nei pescicani (*Scyllium catulus*) ⁽³⁾ ebbi l'agio di osservare alcuni fatti in riguardo a questo riflesso, che mi sembrarono interessanti, sicchè ne feci l'oggetto d'una piccola ricerca apposta, procedendo nel seguente modo.

Sospendeva uno Scillio orizzontalmente a fior d'acqua, mediante un laccio piuttosto lento intorno al tronco, subito dietro alle pinne toraciche, ed un altro, stretto, alla coda. Dopo pochi minuti di rabbiosa ribellione gli animali si adattano a questa posizione e si mantengono tranquilli, respirando regolarmente.

A questo punto io cominciava una serie di stimolazioni meccaniche in varie parti del corpo per vedere da quali punti ed in quali condizioni mi fosse dato osservare il riflesso. Come stimolo debole mi serviva una lunga spilla applicata colla punta o colla capocchia, per semplice contatto o per strisciamento. Come stimolo forte usava una pinza diritta, a punte acute, colla quale sollevava cautamente e stringeva una piccola piega di cute o di mucosa. I risultati di questi esperimenti sono i seguenti.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nella sezione di Fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli durante l'estate 1905.

⁽²⁾ Per la discussione critica dei fatti vedi U. Cerletti, *Sopra un nuovo riflesso del volto*. Annali dell'Istituto Psichiatrico della R. Università di Roma, vol. I, 1902; ed A. Zeri, *Del riflesso trigemino facciale o trigemino orbicolare delle palpebre*. Ibidem, vol. III, fasc. 2°, pag. 269-304, 1904; i quali autori danno pure per esteso la letteratura dell'argomento.

⁽³⁾ Vedi le Note precedenti in questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem. 1905, fasc. 9, 10 e 12.

a. Chiusura certa, totale ed immediata dell'occhio si ottiene costantemente mediante la stimolazione meccanica anche lievissima della cornea.

b. Parimenti si ottiene costantemente la certa, totale ed immediata chiusura dell'occhio, mediante lievissima stimolazione meccanica della cute immediatamente intorno all'occhio, e specialmente di quella della palpebra inferiore, e dell'arcata orbitale, e di quella intorno allo sfiatatoio.

c. Chiusura spesso incerta, spesso non totale, nè immediata, si può ottenere con minor costanza dalla stimolazione meccanica leggera o mediocremente intensa della cute del lato equilaterale del capo entro un territorio limitato all'interno dalla linea mediana dorsale, in avanti e lateralmente da una linea che divide la faccia inferiore (bianca) del capo da quella superiore, pigmentata. All'indietro ho trovata la delimitazione più difficile e meno sicura. Talvolta non poteva, con stimoli di mediocre intensità (strisciare colla punta d'una spilla) ottenere il riflesso dalla cute al livello della 1^a fessura branchiale. Talora invece ho visto con certezza che questo stimolo provocava il riflesso perfino dall'opercolo dell'ultima fissura branchiale. Più indietro di questo punto non l'ho ottenuto mai mai con questo stimolo.

d. Chiusura certa, totale ed immediata dell'occhio si ottiene con stimolo più forte (pinza) dalla cute della mascella inferiore.

e. Da tutto il resto della cute del corpo la stimolazione meccanica intensissima può provocare la chiusura dell'occhio, ma ciò non è costante, e la chiusura non è mai totale ma si riduce per lo più ad un lieve strizzamento.

f. La stimolazione meccanica lievissima della mucosa dell'apertura nasale produce costantemente la chiusura certa, totale ed immediata dell'occhio dello stesso lato.

g. La stimolazione meccanica della mucosa buccale, dello sfiatatoio e delle branchie, provoca chiusura dell'occhio soltanto quando ha luogo contemporaneamente il riflesso della violenta espulsione dell'acqua dalla cavità orale e dalle branchie. Infatti, la medesima stimolazione, applicata nei punti detti, quando si tiene l'animale fuori dell'acqua, non provoca quasi mai la chiusura dell'occhio, come non provoca quasi mai uno sforzo espulsivo, inutile in quelle condizioni.

Riassumendo, si può dire che una certa azione riflessa sulla chiusura dell'occhio si può esercitare da qualunque punto della superficie del corpo, ma che una determinata zona di cute e di mucosa nel capo è atta a ciò in modo speciale.

Le attuali conoscenze morfologiche assai scarse intorno all'esatta distribuzione periferica dei nervi encefalici dei selacei, ci permettono di dire poco di sicuro sul probabile sostrato anatomico dei fatti enunciati. È probabile però che le vie afferenti della zona ove il riflesso è più vivo, più pronto e più costante, decorrano tutte nel trigemino, il quale è anche negli Scilli un nervo potentissimo e che domina un territorio cutaneo esteso. Le vie efferenti

poi sono certamente costituite dal facciale, il quale è pure il nervo motore principale dei movimenti respiratorii, cui appartiene anche il riflesso espulsivo dell'acqua dalla cavità orale. La correlazione sopra notata tra questo riflesso e la chiusura dell'occhio si può dunque interpretare facilmente.

In base a quanto precede credo poter formulare, colle debite riserve ora espresse, le seguenti conclusioni.

1. Negli Scilli si può ottenere la chiusura riflessa dell'occhio, con stimoli meccanici relativamente leggeri da tutto il territorio di distribuzione cutanea del trigemino, e dalla mucosa nasale.

2. Dalla mucosa orale e branchiale invece il riflesso ha luogo soltanto in correlazione e subordinatamente a quello dell'espulsione dell'acqua dalle cavità respiratorie.

Biologia. — *Sulla distruzione degli oociti nelle regine dei Termitidi infette da Protozoi ed altre ricerche sull'ovario degli insetti.* Nota di G. BRUNELLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

1. Facendo seguito alla mia precedente Nota nella quale ho dimostrato che nelle regine dei Termitidi infette da Protozoi si ha un vero caso di castrazione parassitaria indiretta, io voglio qui esporre, come annunciai, quale sia lo stato attuale delle nostre conoscenze rispetto alla produzione della sterilità nelle caste neutre dei diversi insetti sociali.

Ormai, in generale, tutti sono d'accordo nell'ammettere che le caste dei neutri siano un'acquisizione secondaria nella vita sociale degli insetti ⁽¹⁾.

A proposito della produzione della sterilità sono nate molte discussioni, e poichè si è parlato di una castrazione alimentare e nutrizionale, sento qui l'obbligo di ricordare lo stato attuale della quistione, tanto più che le scoperte di Grassi sui Termiti hanno offerto argomento a coloro che di tale problema si sono occupati, a cominciare dallo stesso Spencer ⁽²⁾.

S'intende che io non voglio qui entrare nella discussione concernente la differenziazione di diverse forme nelle caste sterili, ma s'intende pure che il problema che riguarda l'origine della sterilità, si confonde col problema complesso del polimorfismo degli insetti sociali.

2. È noto che Weismann ⁽³⁾ con delle esperienze sulla *Calliphora* ha cercato di dimostrare che dalle larve male nutriti provengono degli individui

⁽¹⁾ Cope, E. D., *Heredity in the Social Colonies of the Hymenoptera*. Proc. Acad. N. Sc. Philadelphia, 1893, pag. 436-438; Plate, L., *Ueber die Bedeutung des Darwin'schen Selectionsprincipis und Probleme der Artbildung*. 2. Aufl. Leipzig, 1903; Butteler-Reepen H. von, *Die Stammesgeschichtliche Entstehung des Bienenstaates*. Leipzig, 1903.

⁽²⁾ Spencer, H., *Weismannism once more*. Contemp. Rev. V. 66. Oct. 1894, pag. 592-608, vedi pagg. 606-7.

⁽³⁾ Weismann, A., *Vorträge über Deszendenztheorie*. 2. Aufl. 1. Bd. Jena, 1904.

sessualmente maturi, così rapidamente come dalle larve ben nutrite. Le conclusioni però che l'illustre autore ha tratto da questa esperienza, sembrano eccessive rispetto alla ipotesi che negli insetti sociali la nutrizione non influisca se non in quanto nel plasma germinativo esistono già i determinanti differenti per le caste neutre (1).

Come si sa, le due opposte teorie per spiegare la differenziazione in individui sterili e in individui fecondi sono offerte dai neo-Lamarckiani con Spencer e dai neo-Darwiniani con Weismann, anzi come dice lo Spencer (2), il cavallo di battaglia di Weismann contro il neo-lamarckismo è offerto dagli insetti sociali.

La teoria dello Spencer (Fütterungstheorie) ammette che l'influenza della nutrizione determini essenzialmente il dimorfismo e il polimorfismo degli insetti sociali.

Come è ben noto, a questa teoria si è opposto il Weismann, negli insetti sociali trovando facilmente a sostenere la non ereditarietà dei caratteri acquisiti per la sterilità delle operaie.

Spencer ha lasciato a sua volta facile presa ai Weismanniani sostenendo la ipotesi poco probabile che le caratteristiche delle operaie provengano loro da uno stato presociale.

Le celebri polemiche apparse nella *The Contemporary Review* (anni 1893-1894) ebbero un lungo seguito. I nuovi attacchi di Weismann (*Neu Gedanken zur Vererbungsfrage*. Jena, 1895) allo Spencer lasciarono l'argomento tutt'altro che soluto.

3. Secondo Weismann la selezione naturale ha prodotto nel plasma germinativo dei determinanti speciali per le operaie e per le regine, e questi determinanti sotto l'influenza di cause esterne agenti come stimoli (*Entwicklungsreize*) (3), possono essere spinti a svolgersi in modo indipendente prevalendo gli uni sugli altri, o per esprimerci col Wasmann (4), le differenziazioni sono blastogene nel loro abbozzo, e solo nella realizzazione somatogene.

(1) Lo stesso prof. Emery ha scritto: « Tant que des recherches plus nombreuses et plus exactes n'auront pas été faites sur l'influence de différentes qualités et quantités d'aliment sur le développement larvaire des organes sexuels, les résultats négatifs obtenus par M. Weismann, par la simple réduction quantitative de l'aliment sur les larves de *Calliphora vomitoria*, ne suffiront pas à exclure la possibilité d'une castration alimentaire chez des Insectes non sociaux, ni à prouver que, chez les Insectes sociaux, le germe doit renfermer des déterminants particuliers de stérilité pour la formation des neutres ». C. Emery., *Le polymorphisme des fourmis et la castration alimentaire*. C. R. 3^e Congrès Zool. intern. Leyde, 1895, pag. 395-410.

(2) Spencer, H., *A rejoinder to Prof. Weismann*. Contemp. Rev. V. 64. Dec. 1893, pag. 893-912.

(3) Weismann, A., *Äussere Einflüsse als Entwicklungsreize*. Jena, 1894.

(4) Wasmann, E., *Die ergatogynen Formen bei den Ameisen und ihre Erklärung*. 15 Bd. 1895. N. 16 pag. 606-622. N. 17 pag. 625-646.

La teoria di Weismann però, come ricorda il Marchal ⁽¹⁾, pecca nelle sue basi, secondo O. Hertwig e Delage, e nel caso speciale degli insetti sociali la complicazione del plasma germinativo ammessa da Weismann sembra poco probabile.

4. Il prof. Emery ⁽²⁾ partendo dal fatto esattamente provato che nelle Api e nelle Termiti (secondo la scoperta di Grassi) lo sviluppo della fecondità dipende dal nutrimento che ricevono le larve, ha supposto che lo stesso avvenga per le formiche, e che la formazione dei neutri in generale sia dovuta a una castrazione alimentare.

Diversi elementi somatogeni intervengono, secondo Emery, nel risultato definitivo e di essi essenzialmente è la nutrizione di cui la qualità determina la fecondità e la sterilità, e la quantità gli altri caratteri somatici differenziali (determinazione delle diverse caste dei neutri).

O. Hertwig ha creduto di poter rivolgere contro la teoria dei determinanti di Weismann e il principio della preformazione in generale, gli argomenti prima addotti dall'Emery, sostenendo che sotto diversi influssi esterni può lo stesso germe sviluppare diversi prodotti finali.

Emery ⁽³⁾ esprimendosi allora con maggior determinazione, ha rilevato che pur astraendo da ogni teoria toccante la struttura intima del plasma germinativo, è spinto ad ammettere che le forme degli Imenotteri polimorfi non siano soltanto di origine somatogena (risiedente nella qualità e quantità dell'alimento fornito alle larve, nella temperatura, ecc.), ma in parte blastogena per l'esistenza nel plasma germinativo di un elemento blastogeno in relazione con una capacità di assimilazione o di accrescimento determinata.

Si deve poi ricordare che il Forel ha cercato di negare l'importanza della nutrizione nella determinazione delle caste sterili delle formiche, dichiarando il fattore del nutrimento impotente a spiegare nelle formiche la produzione di quelle forme intermedie tra regine e operaie, che diconsi ergatogine. Da un altro punto di vista Forel, specialmente in base agli studi di Janet e di Wheeler (sulla impossibilità di una qualitativa distribuzione di alimento in certe formiche) è tornato ⁽⁴⁾ anche di recente ad opporsi all'Emery,

(1) Marchal, P., *La reproduction et l'évolution des guêpes sociales*. Arch. de Zool. exp. et gén. 3^e sér., t. 4, 1896. Paris, pag. 1-100.

(2) Emery, C., *Die Entstehung und Ausbildung des Arbeiterstandes bei den Ameisen*. Biol. Cbl. 14. Bd. N. 2. 1894, pagg. 53-59.

(3) Emery, C., *Le polymorphisme des fourmis et la castration alimentaire*. C. R. 3^e Congrès Zool. intern. Leyde, 1895, pagg. 395-410. Per le idee di Hertwig sui neutri degli insetti sociali si consultino: Hertwig, O., *Die Zelle und die Gewebe*. Grundzüge der allgemeinen Anatomie und Physiologie. Jena, 1893 e seg.; *Zeit- und Streitfragen der Biologie*. Heft 1: *Praeformation oder Epigenese?* Grundzüge einer Entwicklungstheorie der Organismen. Jena, 1894.

(4) Forel, A., *Ueber Polymorphismus und Variation bei den Ameisen*. Zool. Jahr.

Però le nostre cognizioni sulla evoluzione della vita sociale nelle formiche non sembrano sufficienti per giustificare l'opposizione del Forel, e il prof. Emery fece già notare che nei Termiti, benchè tanto diversi nella conformazione dalle api, non può negarsi l'importanza della nutrizione nei fenomeni che ci occupano.

5. La pura teoria di Weismann ha in ogni modo perduto terreno, e non si può negare che per le suddette idee la dottrina Spenceriana non abbia invece guadagnato. È importante notare che quelle speciali forme di ergatogine le quali secondo Weismann e Forel avrebbero una origine esclusivamente blastogena, hanno invece una causa somatogena, come ha posto in luce il Wasmann ⁽¹⁾. Che questi poi, malgrado ciò, seguiti ad ammettere plasmi doppi e multipli di Weismann è un'altra quistione (Wasmann avverte che la espressione causa somatogena non è da lui usata nello stesso senso che per le variazioni occasionate nelle immagini dagli stimoli esterni, poichè la vita larvale è un prolungamento della vita embrionale!).

È noto che nei formicai della *Formica sanguinea* la *Lomechusa strumosa* e nella *Formica rufa* l'*Atemeles pubicollis*, usufruendo del nutrimento destinato alle larve delle formiche e divorando anche le larve stesse, costringono indirettamente alla sterilità altre larve che avevano cominciato a evolversi secondo il tipo sessuato; si originano così delle forme intermedie tra le regine, le operaie e le così dette pseudogine (Wasmann).

La Hemmungs-Lomechusa-Hypothese del Wasmann stabilita sui nominati fatti è molto importante, perchè fa vedere quale importanza abbia la nutrizione nei fenomeni di polimorfismo, di più poichè in fin dei conti è una « parasitische Hypothese » mostra come il Wasmann ha rilevato dei punti di contatto tra la sinfilia e il parassitismo. Sotto certi punti di vista i suddetti Coleotteri si comportano infatti da parassiti, e la produzione delle pseudogine in certo modo rientra nei fenomeni di castrazione parassitaria ⁽²⁾.

6. Marchal basandosi sui suoi studi relativi all'evoluzione delle Vespe

Suppl. 7. A. Weismann's Festschrift. pagg. 571-586, 1904. Sulle ricerche di Janet e di Wheeler vedi anche Buttel-Reepen, *Soziologisches und Biologisches von Ameisen und Bienenstaat. Wie entsteht eine Ameisenkolonie?* Archiv. f. Rassen und Gesellschafts-Biologie 2. Jahr. 1 Heft. 1905. Berlino, pag. 1-16.

(1) Wasmann, E., Mem. cit.; vedi pure *Die Mirmekophilen und Termitophilen*. C. R. 3^o Congrès. Zool. intern. Leyde, 1895, pag. 410-440; *Neue Bestätigungen der Lomechusa-Pseudogynentheorie*. Verh. Deutsch. Zool. Ges. 1902, pag. 98-108.

(2) Marchal, P., in *Année biologique*, 1 an. (1896) 1898. Chap. XVI, pag. 485. Si noti che un altro fenomeno di vero parassitismo ha importanza nelle formiche rispetto alla produzione del polimorfismo, alludo cioè alle modificazioni prodotte dal parassitismo dei *Mermis* nelle formiche americane. Wheeler, W. M., *The parasitic origin of macroergates among ants*. Amer. Nat. V. 35. 1901, pag. 877-886; Emery, C., *Zur Kenntniss des Polymorphismus der Ameisen*. Zool. Jahr. Suppl. 7. A. Weismann's Festschrift. 1904, pag. 587-610.

sociali, ammette che la sterilità nell'origine delle caste sociali sia dovuta a ciò che la regina fondatrice non poteva avere un nutrimento sufficiente per la prole troppo numerosa della prima generazione. Quindi gli ovari delle giovani femmine non potevano arrivare a maturità: 1° per l'insufficienza dei materiali di riserva (tessuto adiposo) immagazzinati dalle larve; 2° perchè subito dopo la loro schiusa le giovani femmine debbono consacrarsi alle cure richieste da una numerosa colonia larvale. La funzione di nutrice alle quali le giovani femmine debbono consacrarsi ha preso dunque il sopravvento sulla funzione riproduttiva accentrata dalla regina.

Solo le ultime generazioni allevate verso la fine dell'anno (allevamento autunnale) nell'epoca nella quale la colonia adulta è estremamente numerosa, possono avere delle uova arrivanti a maturità. Ora è questo allevamento autunnale con uno speciale nutrimento che deve aver modificato il plasma germinativo primitivo della specie, essendo la generazione autunnale destinata a ricostituire nel nuovo anno la società.

L'uovo deposto dalla regina nella primavera contiene per ciò questo plasma germinativo modificato dal regime autunnale e in condizioni rispondenti dovrebbe dare origine a una femmina feconda, ma la larva che se ne schiude trova condizioni esterne (temperatura, nutrimento) diverse dalle autunnali, che tuttavia permettono un certo sviluppo dell'essere, per cui si origina l'operaia, una forma in certo modo teratologica e realizzante un caso di dicogenia sperimentale.

Per Marchal ⁽¹⁾ se ha vi una causa blastogena, questa risiede in ciò che la selezione ha dovuto intervenire per dare il vantaggio alle regine presentanti le particolarità del plasma germinativo le più proprie a questi casi di dicogenia.

Quindi, secondo il Marchal, si hanno due sorta di castrazioni influenti nella produzione degli sterili, la castrazione alimentare di Spencer e quella che l'autore denomina castrazione nutriziale, dovuta alle condizioni ricordate delle vespe e così denominata per la funzione in antitesi colla funzione riproduttiva, cioè la funzione di nutrici assunta dalle operaie.

7. Tenuto conto di ciò che si disse delle pseudogine e di ciò che io ho trovato nei Termitidi, devesi aggiungere anche la castrazione parassitaria tra le cause determinanti la sterilità, senza escludere che nei Termitidi intervengano sì la castrazione parassitaria che l'alimentare.

Mi sembra per ciò molta giusta l'opinione espressa da Buttel Reepen

(1) Marchal, P., op. cit.. in *Année biologique*, 2 nn. (1896) 1898, chap. 10, pag. 251. Si accorda colla teoria del Marchal il fatto da me riscontrato nella stagione estiva di una continuata distruzione degli oociti nelle operaie della *Polistes gallica*. G. Brunelli, *Ricerche sull'ovario degli insetti sociali*, Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XIII, 1° sem. 1904, pag. 350-356.

che il modo come la sterilità si è prodotta nei diversi gruppi di insetti sociali è probabilmente diversa.

Hanno ragione i puri Weismanniani o i neo-Lamarekiani, o riguardo al caso speciale che ci occupa non è più giusta una via di mezzo? Io credo che altri fatti possano scaturire dallo studio dell'ovario degli insetti sociali e fornire nuovi argomenti per la dibattuta quistione.

Quello da me esposto, in quanto accenna a una influenza dei Protozoi sulla possibilità che hanno le uova di arrivare a maturazione, congiunto coll'altro fatto intimamente legato di un nutrimento speciale che nei Termitidi serve alla maturazione degli organi stessi, parlano in favore di una causa somatogena influente sulla sterilità.

Il Weismann ⁽¹⁾ ha creduto di trovare un appoggio alle sue teorie negli studi di E. Bickford ⁽²⁾ sull'ovario delle formiche, poichè la Bickford nella *Formica rufa* che possiede diversi tubi ovarici non ha mai trovato uova, mentre che nel *Lasius* che ha un sol tubo ovarico ha trovato uova bene sviluppate, ed ha quindi concluso che la diminuzione della possibilità del funzionamento non è parallela alla regressione morfologica. Ma poichè in una operaia dove sono pochi tubi ovarici questi, appunto perchè sono in piccol numero, hanno la possibilità di funzionare anche quando l'alimento sarebbe insufficiente rispetto a un numero maggiore, noi ci troviamo dinanzi a un fatto che ci pone in un *circulus vitiosus* tra il puro reperto anatomico e la interpretazione fisiologica. Io ritengo, come altra volta ebbi a dire, non esaurienti le ricerche di E. Bickford.

8. Concludendo: Si sapeva che nei Termitidi havvi una relazione tra la scomparsa dei Protozoi e la maturazione degli organi genitali (Grassi); le mie ricerche seguitando quelle di Grassi e accordandosi con esse mostrano che la presenza dei Protozoi nell'intestino delle regine è accompagnata da una distruzione degli oociti. Questo fenomeno è molto chiaramente visibile nel *Calotermes flavicollis*, ma si verifica pure nel *Termes lucifugus*.

Il detto risultato insieme a quelli mirabilissimi di Grassi, parla in favore di una influenza somatogena nella produzione della sterilità.

È probabile che nella sterilità delle caste neutre dei Termitidi la presenza dei Protozoi abbia influito e influisca tuttora, essendo tali caste costantemente infette da Protozoi. Il fatto che un'alimentazione speciale serve nei Termitidi alla maturazione delle larve, secondo le scoperte di Grassi, non contrasta con la detta supposizione, poichè un primo effetto di questo alimento si ha nella scomparsa di Protozoi.

Negli insetti sociali si è ammessa una castrazione alimentare (Emery), una castrazione nutriziale (Marchal), ma il caso della produzione delle pseudogine per influenza dei Coleotteri sinfilì (Wasmann) allude anche alla pre-

(1) Weismann, A., *Vorträge über Deszendenztheorie*, 2 Aufl., Jena 1904.

(2) Bickford, E., *Ueber Morphologie und Physiologie der Ovarien der Ameisen-Arbeiterinnen*, Zool. Jahrb. Abth. f. Syst. 9 Bd., 1895, pag. 558-561.

senza di una castrazione parassitaria, alla quale ancor più si avvicina secondo il mio vedere il fatto da me riscontrato nei Termitidi. In questi è verosimile che agiscano così la castrazione alimentare come la parassitaria.

9. *Appendice.* — Dal lato citologico mi interessa rilevare come la speciale formazione vitellogena da me descritta nei Termitidi e che per ora sembra caratteristica di questo gruppo, presenta un minore sviluppo ed è talora assente negli individui reali affetti da Protozoi. Quindi la sua importanza trofica risulta sempre più evidente, anzi è offerta una prova indiretta di essa che finora mancava anche per formazioni simili di altri organismi.

Anche la sostanza nucleolare assume un minore sviluppo, il che mi conferma sempre più nelle opinioni precedentemente espresse. Si può però domandare se la detta formazione vitellogena non si riscontri in forme ritenute affini ai Termitidi.

Io stesso ho cercato, nel miglior modo che ho creduto possibile, di esercitare una critica sulla mia conclusione che la formazione vitellogena sia in relazione da una parte colla grande prolificità dei Termitidi, dall'altra col possedere essi un ovario panoistico.

Ho per ciò intrapreso lo studio dell'ovario delle Embidine. Su questo argomento, come di recente ha avuto occasione di scrivere il Gross ⁽¹⁾, manca ogni notizia. Le ricerche da me istituite dimostrano innanzi tutto che l'ovario delle Embidine si discosta per l'assenza di cellule nutrici dall'ovario dei Mallofaghi e dei Pediculidi.

D'altra parte le ricerche del Grassi tendono ad allontanare le Embidine dai Termitidi.

Io posso dire che l'oocite delle Embie si discosta da quello dei Termiti 1° per il minore sviluppo della formazione vitellogena, 2° per la diversa natura del nucleolo, 3° per la presenza nell'ooplasma di formazioni che per ora mi sembrano paragonabili a nuclei di Blochmann.

La presenza di tali nuclei allontanerebbe l'ovario delle Embidine anche da quello degli Ortotteri. Negli Ortotteri, infatti, nuclei di Blochmann si son detti esistere nella grillotalpa, ma le mie ricerche mi portano a metterne in dubbio l'esistenza, tanto più che anche in altri Ortotteri tali nuclei sono stati cercati invano (dal Giardina che cortesemente mi ha fornito tale notizia).

Nella grillotalpa è visibile una zona plasmatica nel senso di Giardina, che per ora non ho riscontrato nelle Embidine.

È molto probabile che i nuclei di Blochmann siano in rapporto coi fenomeni di nutrizione, la loro origine dall'epitelio, come nella *Polistes* io ho

(¹) Gross, I., *Untersuchungen über die Ovarien von Mallophagen und Pediculiden*, Zool. Jahr. Abth. f. An. u. On. d. Th. 22. Bd. 1905, pag. 347-386.

determinata, togliendo ad essi ogni valore nei fenomeni della riduzione cromatica quantitativa, in relazione colla quale si sono supposti esistere.

Le sovraccennate notizie sull'ovario delle Embidine, giustificano l'opinione del Gross sopra un possibile smembramento del gruppo dei Corrodenti in base ai caratteri dell'ovario.

Patologia vegetale. — *Morìa di piantoni di gelso cagionata da Gibberella moricola (De Not.) Sacc.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Un impianto di circa 600 gelsi, eseguito nella scorsa primavera in un'azienda di S. Maria Maddalena (Rovigo) andò completamente a male in seguito ad uno speciale disseccamento del tronco. Le piante collocate a dimora, colle dovute cautele, dopo un inizio di vegetazione, non tardarono a disseccare. Trattavasi, secondo il solito di giovani piantine di 4 anni circa oriunde da seme, innestate con varietà gentile, ed era da escludersi nel modo più assoluto che il deperimento fosse dovuto a marciume delle radici, ovvero ad imperizia all'atto dell' impianto.

Le piante stesse portatemi in esame nel novembre, hanno la corteccia profondamente disorganizzata verso la regione del colletto, a tal segno che in alcune essa si riduce a brandelli inconsistenti. In tutte le piante esaminate, la regione del colletto, ed il fusto per un tratto variabile mostransi cosparsi da innumerevoli verruche nere, che l'esame microscopico dimostra essere i caratteristici periteci stromatici della *Gibberella moricola* (De Not.) Sacc. e da acervuletti di color rosso-mattone di *Fusarium lateritium*. In alcuni esemplari vi si associano i periteci immaturi di una *Nectria*.

Il nesso genetico che intercorre fra *Gibberella moricola* e *Fusarium lateritium* è stato chiaramente dimostrato dalle ricerche sperimentali di Briosi e Farneti. A questi stessi Autori spetta il merito di aver dimostrato che il cosiddetto *avvizzimento* dei germogli del gelso è dovuto al parassitismo del *Fusarium lateritium* Nees., e che la *Gibberella moricola* sarebbe la forma autunnale alla quale si deve l'infezione delle gemme formatesi durante l'estate.

Prima che per merito degli Autori predetti fosse definita l'origine parassitaria del male, questi consideravasi come cagionato da agenti meteorici (nebbie, geli, sbalzi di temperatura), a cui ora può attribuirsi solo un effetto indiretto. È probabile cioè che questi agenti, al pari della sfogliatura cui è soggetto il gelso, predispongano la pianta all'infezione, tanto più che le lesioni conseguenti alla sfogliatura stessa possono fungere da vie aperte alla penetrazione dei conidi germoglianti. Nel caso da me osservato, ritengo

che la causa predisponente all'infezione sia stata data dalle condizioni meteoriche della scorsa primavera: le temperature rigide del marzo, epoca in cui avvenne l'impianto, la forte brinata della notte del 6-7 aprile, possono considerarsi come cagioni predisponenti le piante stesse all'infezione.

Di questa possibile correlazione di fatti è bene che tengano il dovuto conto i vivaisti ed in generale i produttori di piantine da commercio. È bene procrastinare quanto più sia possibile l'escavo delle piante destinate a viaggiare, e sarà prudente prima di porre le stesse a dimora di praticare non soltanto la consueta potatura, ma di integrare questa coll'asportazione di tutti gli organi offesi, disinfettando quindi tronco e radici mediante pennellature con soluzione di solfato di rame all'1 %, che sarà assai più efficace di certi trattamenti empirici (incalcinamento, biacca, sterco) che si sogliono praticare da taluni coltivatori.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

A. CESARIS DEMEL. *Sulla varia tingibilità e sulla differenziazione della sostanza cromatica contenuta in alcuni eritrociti.* Pres. dal Socio P. FOÀ.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio G. STRUEVER, relatore, a nome anche del Corrispondente A. SELLA, legge una Relazione sulla Memoria del dott. U. PANICHI intitolata: *Sulle variazioni dei fenomeni ottici dei minerali, al variare della temperatura*, proponendo l'inserzione del lavoro negli Atti accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, poste ai voti dal PRESIDENTE, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario CERRUTI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci BIANCHI L., PASCAL, LUSTIG, VON BAEYER. Fa inoltre particolare menzione di un volume dell'ing. C. GUIDI, intitolato: *Le costruzioni in beton armato*; dell'altro volume del prof. F. AMODEO: *Gli Istituti Accademici di Napoli intorno al 1800*, e di due cospicui doni di pubblicazioni dell'Accademia delle scienze di Copenaghen e della Società olandese delle scienze di Harlem.

Il Presidente BLASERNA presenta una Relazione dell'ing. E. MANCINI sopra *L'Industria frigorifica in Italia* e ne parla.

CONCORSI A PREMI

Il Segretario CERRUTI dà comunicazione degli elenchi dei lavori presentati per prender parte ai concorsi ai premi Reali e Ministeriali, scaduti col 31 dicembre 1905.

Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio di S. M. il Re
per la *Chimica*.

(Premio L. 10,000. — Scadenza 31 dicembre 1905).

1. ANGELI ANGELO. 1) « Azione dell'acido nitroso sopra le chetoamine » (st.). — 2) « Azione dell'acido nitroso sopra l'amminocanfora » (st.). — 3) Azione dell'acido nitroso sopra l'amminouracile » (st.). — 4) « Azione dell'acido nitroso sopra l'amminocanfora » (st.). — 5) « Sopra la formazione del sale AgN_3 » (st.). — 6) « Sopra l'esodiazoacetofenone » (in collab. con PICCININI) (st.). — 7) « Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto » (st.). — 8) « Sopra una reazione delle ammine secondarie » (in collab. con CASTELLANA) (st.). — 9) « Sopra la nitrurazione delle ammine » (in collab. con MARAGLIANO) (st.). — 10) « Una nuova reazione della biossiammoniaca » (Id.) (st.). — 11) « Sopra alcuni nitrosoindoli » (in collab. con SPICA) (st.). — 12) « Sopra alcuni nitroindoli » (in collab. con ANGELICO) (st.). — 13) « Derivati del pirrolo » (in collab. con ANGELICO e CALVELLO) (st.). — 14) « Sopra i nitroderivati del pirrolo » (in collab. con ANGELICO) (st.). — 15) « Ricerche sopra i nitroindoli » (Id.) (st.). — 16) « Sopra i diazoindoli » (in collab. con D'ANGELO) (st.).

2. BALBIANO LUIGI. 1) « Ricerche analitiche sull'acido canforico, con annesso le due Note: a) Brevi osservazioni sulla Nota dei signori Fr. Mahla e Jul. Tiemann « Zum abbon der comphat. saure ». b) « Sugli acidi lattonici isomeri derivati dall'acido metil.2.dimetil.3.ossi.2.4.pentandioico » (st.). — 2) « Sulla saponificazione della tribenzoina », comprendente due Note « Sulla teoria del processo della saponificazione » (st.). — 3) « Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici » (st.).

3. ODDO GIUSEPPE. 1) « Eterificazione per mezzo dei sali inorganici » (st.). — 2) « Preparazione dell'etere n-propilico e sul processo d'eterificazione per mezzo dell'acido solforico » (st.). — 3) « Clorurazione diretta degli eteri semplici » (st.). — 4) « Sull'etere etilico triclорurato 1·2·2 » Note I-II (in collab. con MAMELI) (st.). — 5) « Sull'etere n-propilico ed i suoi prodotti di clorurazione diretta » (in collab. con CUSMANO) (st.). — 6) « Clorurazione dell'alcool propilico normale » (Id.) (st.). — 7) « Sugli eteri 1·2,

1.2.2' e 1.2.1'.2'. n-propilici " (ms.). — 8) « Decomposizioni per mezzo dell'acido solforico » (ms.). — 9) Condensazioni aldeidiche per mezzo degli eteri clorurati " (ms.). — 10) « Sui 5-azoengenoli e la loro costituzione » (in collab. con PUXEDDU) (st.). — 11) « Sul 5-aminoengenolo » (Id.) (ms.). — 12) « Riduzione degli ossiazocomposti in amino fenoli per mezzo della fenilidrazina » (Id.) (ms.). — 13) « Sui 5-azoengenoli e la loro costituzione » (Id.) (ms.). — 14) « Sintesi metallorganiche nel gruppo della canfora » (st.). — 15) « Sul dicanfochinone e l'isodicanfochinone » (ms.). — 16) « Sulla costituzione degli acidi che si formano nell'azione del sodio sulla bromocanfora o sulla canfora » (ms.). — 17) « Sulla solanina estratta dal *Solanum sodomaeum* Linn. » Memorie 3 (in collab. con COLOMBANO) (st. e ms.). — 18) « L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia » (st.). — 19) « Sui due monocloruri di iodio » (st.). — 20) « Sul tricloruro di iodio » (st.). — 21) « Comportamento crioscopico dei composti alogenati in soluzione nell'ossicloruro di fosforo » (in collab. con TEALDI) (st.). — 22) « Sulle anidridi solforica e disolforica » (st.). — 23) « Ebullioscopio delle sostanze volatili » (st.). — 24) « Apparecchio e processo generale d'ebullioscopia » (st.). — 25) « Per la storia della costituzione della canfora » (st.). — 26) Sulla reazione di Kolbe in presenza di solventi indifferenti » (in collab. con MAMELI) (st.). — 27) « Su un nuovo azotometro applicabile alla pompa Sprengel » (st.).

4. SANTORO RAFFAELE. « Della formazione dell'acqua » (ms.).

Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio di S. M. il Re
per la *Matematica*.

(Premio L. 10,000. — Scadenza 31 dicembre 1905).

1. ARZELÀ CESARE. 1) « Sulle serie di funzioni (parte prima) » (st.). — 2) « Sulle serie di funzioni (parte seconda) » (st.). — 3) « Sulle serie di funzioni di variabili reali » (st.). — 4) « Sulle serie di funzioni egualmente oscillanti » (st.). — 5) « Sulle serie di funzioni analitiche » (st.). — 6) « Sulle funzioni di linee » (st.). — 7) Sull'esistenza degli integrali nelle equazioni differenziali ordinarie » (st.). — 8) Sulle integrabilità delle equazioni differenziali ordinarie » (st.). — 9) « Sul principio di Dirichlet » (st.). — 10) « Sul secondo teorema della media per gl'integrali doppi » (st.). — 11) « Sulla inversione di un sistema di funzioni » (st.).

2. BONUGLI EMILIO. « Nuove ipotesi sul Sistema Cosmico, ovvero Cilindro del Mondo » (ms.).

3. CAPELLI ALFREDO. 1) « Sulla separazione delle radici delle equazioni mediante il calcolo delle differenze ». Nota I, II (st.). — 2) « Sull'uso delle progressioni ricorrenti nella risoluzione delle equazioni algebriche » (st.). — 3) « Sopra un principio generale di aritmetica ed una nuova dimostrazione

del teorema di Hilbert » (st.). — 4) « Estensione del teorema di Hilbert al caso di polinomii con infiniti termini » (st.). — 5) « Saggio sulla introduzione dei numeri irrazionali col metodo della classi contigue » (st.). — 6) « Sulla riduttibilità delle equazioni algebriche » Note I, II, III (st.). — 7) « Le iperaritmetiche e l'indirizzo combinatorio dell'aritmetica ordinaria » (st.). — 8) « Sulla continuità delle funzioni di più variabili reali » (st.). — 9) « Lezioni sulla teoria delle forme algebriche » (lit.). — 10) « Istituzioni di Analisi Algebrica » (st.). — 11) « Sulle relazioni algebriche fra le funzioni ϑ di una variabile e sul teorema di addizione ». Note I, II (st.). — 12) Nuova dimostrazione di una formola relativa alle operazioni di polare (st.). — 13) Intorno all'algoritmo di Euclide » (st.). — 14) « Sulle progressioni infinite di numeri reali » (st.). — 15) « Sull'arbitrarietà delle caratteristiche nelle formole di addizione delle funzioni ϑ di una variabile (st.). — 16) « Sulle formole generali di addizione delle funzioni ϑ di più argomenti » (st.). — 17) « Sulle progressioni infinite di numeri reali » Nota II. (st.). — 18) « Sull'inversione delle corrispondenze » Note I e II (st.). — 19) « Sopra la teoria delle funzioni algebriche di più variabili » (st.). — 20) « Sopra un'estensione dello sviluppo per polari delle forme algebriche a più serie di variabili » (st.). — 21) « Sopra la teoria degli irrazionali algebrici » (st.). — 22) « Nuova dimostrazione del teorema sullo sviluppo per polari delle forme algebriche a più serie di variabili » (st.). — 23) « Sulla risoluzione generale delle equazioni ed in specie delle trinomie per mezzo di integrali definiti » (st.). — 24) « Sul sistema completo delle operazioni di polare permutabili con ogni altra operazione fra le stesse serie di variabili (st.). — 25) « Dell'impossibilità di Sizigie fra le operazioni fondamentali permutabili con ogni altra operazione fra le stesse teorie di variabili » (st.). —

4. CASTELNUOVO GUIDO. 1) « Sulla razionalità delle involuzioni piane » (st.). — 2) « Sulle superficie algebriche che ammettono un sistema doppiamente infinito di sezioni piane riduttibili » (st.). — 3) « Sulle superficie algebriche le cui sezioni piane sono curve ellittiche » (st.). — 4) « Sulle superficie algebriche che contengono una rete di curve iperellittiche » (st.). — 5) « Alcuni risultati sui sistemi lineari di curve appartenenti ad una superficie algebrica (st.). — 6) « Sulle superficie di genere zero » (st.). — 7) « Alcune proprietà fondamentali dei sistemi lineari di curve tracciati sopra una superficie algebrica » (st.). — 8) « Sul genere lineare di una superficie e sulla classificazione a cui esso dà luogo » (st.). — 9) « Le trasformazioni generatrici del gruppo Cremoniano nel piano » (st.). — 10) « Sugli integrali semplici appartenenti ad una superficie irregolare » (st.). — 11) « Sulle superficie aventi il genere aritmetico negativo » (st.).

5. CESÀRO ERNESTO. 1) « Corso di Analisi algebrica, con introduzione al Calcolo infinitesimale » (st.). — 2) « Introduzione alla teoria matematica della Elasticità » (st.). — 3) Elementi di Calcolo infinitesimale » (st.). —

4) « Nuova contribuzione ai principii fondamentali dell'Aritmetica assintotica » (st.). — 5) « Sulla geometria intrinseca degli spazii curvi » (st.). — 6) « Le formule di Codazzi negli iperspazii » (st.). — 7) « Sulla geometria intrinseca delle congruenze » (st.). — 8) « Teoria intrinseca delle deformazioni infinitesime » (st.). — 9) « I numeri di Grassmann in Geometria intrinseca » (st.). — 10) « Sulle equazioni della elasticità negli iperspazii » (st.). — 11) « Sulla trattazione intrinseca delle questioni baricentriche » (st.). — 12) « Le deformazioni infinitesime degli iperspazii » (st.). — 13) « Sulla distribuzione dei numeri primi » (st.). — 14) « Sulle radici dell'hessiana d'una cubica in relazione con quelle della cubica stessa » (st.). — 15) « Sopra un'equazione funzionale trattata da Beltrami » (st.). — 16) « Sulle superficie isotermitiche » (st.). — 17) « Formole per l'analisi intrinseca delle superficie e delle loro deformazioni infinitesime » (st.). — 18) « Sull'uso delle condizioni d'immobilità in Geometria intrinseca » (st.). — 19) « Sopra un modo di utilizzare, nella teoria intrinseca delle superficie, le condizioni d'immobilità dei punti » (st.). — 20) « Sulle deformazioni infinitesime delle superficie » (st.). — 21) « Intorno ad una limitazione di costanti nella teoria analitica del calore » (st.). — 22) « Analisi intrinseca delle eliche policoniche » (st.). — 23) « Per l'analisi intrinseca delle superficie rotonde » (st.). — 24) « Sulla rappresentazione intrinseca delle superficie » (st.). — 25) « Sui fondamenti della Geometria intrinseca non-euclidea » (st.). — 26) « Geometria intrinseca negli spazii di curvatura costante » (st.). — 27) Nuova teoria intrinseca degli spazii curvi » (st.). — 28) « Fondamento intrinseco della pangeometria » (st.). — 29) « Sulle immagini delle geodetiche nella rappresentazione piana delle superficie » (st.). — 30) « Per l'analisi intrinseca delle figure tracciate sopra una superficie » (st.). — « Sopra alcune proprietà delle traiettorie in un dato campo di forze » (st.).

6. DALMASSO AGNESE. « Humilitas et simplicitas a majore charitate. P. II. Progetto degli edifici in accordo solenne tra Stato e Chiesa » (ms.).

7. FRANCHINI GIUSEPPE. « Nuova verità matematica » (ms.).

8. PEGRASSI ANGELO. « Relazioni tra la Planimetria e la Stereometria » (ms.).

9. PLEBANI BENEDETTO. « Il *Latus rectum* della spirale archimedeà » (st.).

10. ROSSI RAIMONDO. « Scomposizione di solidi geometrici » (ms. e modelli).

11. UGOLINI GIULIO. « Inscrizione dell'Ennagono regolare » (ms.).

12. VILLANI NICOLA. « Saggio di una nuova teoria — Analisi indeterminata applicata ai numeri primi » (ms.).

13. ANONIMO. (Col motto: « Vagliami il lungo studio e il grand'amore ») Manoscritto.

Elenco dei lavori presentati per concorrere ai premi del Ministero della P. I.
per le *Scienze fisiche e chimiche*.

(Due premi del valore di L. 2,600. — Scadenza 31 dicembre 1905).

1. PLATANIA GIOVANNI. 1) « I cavi telegrafici e le correnti sottomarine nello stretto di Messina » (st.). — 2) « Le librazioni del mare con particolare riguardo al Golfo di Catania » (st.). — 3) « I cavi telegrafici e le correnti sottomarine nello stretto di Messina » (st.). — 4) « Effets magnétiques de la foudre sur les roches volcaniques » (st.). — 5) « Sugli effetti magnetici prodotti dal fulmine » (in coll. con G. PLATANIA) (st.).

2. BONACINI CARLO. 1) « Sulla cromofotografia per mezzo di sostanze cromoplastiche » (st.). — 2) « Ricerche sulla radioattività » (ms.). — 3) « Sull'origine dell'energia emessa dai corpi radioattivi » (st.). — 4) « Sul rilievo dei suoni nelle riproduzioni foniche. Stereofonografo » (st.). — 5) « Considerazioni sul timbro dei suoni » (ms.). — 6) « Sulle fotografie colorite » (st.). — 7) « La lastra fotografica nello studio delle radiazioni » (st.). — 8) « La fotografia dei colori nell'arte » (st.).

3. CORBINO ORSO MARIO. 1) « La rotazione magnetica del piano di polarizzazione nell'interno di una riga d'assorbimento » (st.). — 2) « Sull'ineguale assorbimento delle vibrazioni circolari inverse per il passaggio attraverso a un vapore incandescente in un campo magnetico » (st.). — 3) « Sull'arco cantante e la sua osservazione stroboscopica » (st.). — 4) « Sulla possibilità di ricavare da un sistema di correnti trifasiche una differenza di potenziale rigorosamente costante » (st.). — 5) « Sul meccanismo di produzione delle correnti di Duddel » (st.). — 6) « Sulla magnetizzazione del ferro a frequenze elevate » (st.). — 7) « Su alcune applicazioni di una proprietà della dinamo in serie » (st.). — 8) « Sulla produzione di campi rotanti per mezzo di correnti di scarica sinusoidali o smorzate » (st.). — 9) « Funzionamento con correnti alternate dei motori in derivazione » (st.). — 10) « Sulla viscosità dielettrica dei condensatori » (st.). 11) « Coppie destinate su una sfera conduttrice da un campo rotante » (st.). — 12) « Sull'osservazione spettroscopica della della luce di intensità periodicamente variabile » (st.).

4. PEROTTI PIERLUIGI. 1) « Nuovo interruttore microfonico di un rocchetto d'induzione » (st.). — 2) « Nuovo indicatore delle onde elettromagnetiche » (ms.). — 3) « Azione dell'organismo dello sperimentatore » (ms.). — 4) « Commutatore dimostrativo per lezione » (ms.).

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA presenta un piego suggellato trasmesso dal sig. N. MATALONI per esser conservato negli Archivi accademici.

Il Segretario CERRUTI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia di scienze e lettere di Copenaghen; l'Accademia delle scienze di Nuova York; la Società Reale di Vittoria; le Società geologiche di Washington e di Edinburgo; i Musei di storia naturale di Amburgo e di Nuova York: il Museo di scienze ed arti di Filadelfia; il Museo coloniale di Wellington; le Università di Cambridge Mass. e di St. Louis; gli Osservatorii di Arcetri, di San Fernando e di Cambridge Mass.

V. C.

